UNIVERSITATEA BUCUREŞTI
FACULTATEA DE CHIMIE

Conf. dr. ION GH. TĂNASE

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZA

Partea I-a

METODE ELECTROMETRICE

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
– 1993 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Universitatea Bucureşti
Facultatea de Chimie

Conf.dr. Ion Gh. Tănase

METODE INSTRUMENTALE DE ANALIZĂ

Partea I-a

METODE ELECTROMETRICE.

Editura Universităţii Bucureşti
1993

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREȘTI
Cota III 455251
Inventar 773630

Textul a fost avizat de colectivul Catedrei
de Chimie analitică

Referenți științifici

Prof.dr. Constantin Pătroescu
Conf.dr. Valerică Dumitrescu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuprins

pag.

Introducere 1

Capitolul 1.- Concepte teoretice care stau la baza metodelor electrochimice de analiză 8

1.1. - Aspecte generale 8
1.2. - Reacţii şi celule electrochimice 12
1.2.1. - Reacţii electrochimice şi procese de electrod 12
1.2.2. - Celula electrochimică 14
1.2.3. - Celula galvanică 22
1.2.4. - Procese de electrod faradaice şi nefaradaice 22
1.2.5. - Electrodul polarizat ideal 23
1.2.6. - Capacitatea şi sarcina unui electrod. Stratul dublu electric 24
1.3. - Noţiuni de termodinamică electrochimică 27
1.3.1. - Energia liberă şi tensiunea de celulă 27
1.3.2. - Tensiunea formală de celulă 29
1.3.3. - Constanta de echilibru 30
1.3.4. - Calcularea tensiunii de celulă din potenţialele de semicelulă 30
1.3.5. - Căderea ohmică pe celulă 31
1.4. - Cinetica reacţiilor de electrod 32
1.4.1. - Relaţia între intensitatea curentului de elctroliză şi constanta de viteză eterogenă 32
1.4.2 - Dependenţa constantelor de viteză eterogenă de potenţialul de electrod 35
1.4.3. - Relaţia între intensitatea curentului de electroliză şi potenţial 39
1.4.4. - Reacţii chimice cuplate 42
1.5. - Transportul de masă în celula electrochimică 45
1.6. - Dinamica unui sistem electrochimic 49
1.6.1. - Transportul de masă într-o celulă cu soluţie agitată şi profilele concentraţie. Regimul staţionar de difuziune 50
1.6.2. - Intensitatea curentului de electroliză într-o celulă cu soluţie agitată în condiţiile regimului staţionar de difuziune 55
1.6.3. - Deducerea ecuaţiilor curbelor $i=f(\epsilon)$ în condiţiile regimului staţionar de difuziune 60
1.6.3.1. - Deducerea ecuaţiilor curbelor $i=f(\epsilon)$ pentru un sistem lent 62

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(A) - Cazul reacţiei catodice 62
(B) - Cazul reacţiei anodice 64
1.6.3.2. - Deducerea ecuaţiilor curbelor i=f(ε) pentru un sistem rapid în condiţiile regimului staţionar de difuziune 68
(A) - Cazul reacţiei reversibile catodice 69
(B) - Cazul reacţiei reversibile anodice 70
(C) - Cazul reacţiei reversibile mixte anodice-catodice 71
- Probleme 73

Capitolul 2.- Metode electrochimice de analiză în regim staţionar de difuziune 79

2.1. - Principiul operaţional al metodelor electrochimice de analiză 79
2.2. - Metode electrochimice indirecte. Titrări electrochimice 79
2.2.1. - Alegerea reacţiei electrochimice de determinare cantitativă a condiţiilor experimantale optime de lucru 80
2.2.2. - Alegerea metodei electrochimice de determinare a punctului de echivalenţă 86
2.2.2.1. - Deducerea formei curbei de titrare potenţiometrică 86
2.2.2.2. - Deducerea formei curbei de titrare amperometrică 92
2.3. - Potenţiometria directă la curent nul (statopotenţiometria) 97
2.3.1. - Celulele electrolitice utilizate în potenţiometria electroanalitică 98
2.3.1.1. - Celule fără joncţiune lichidă 98
2.3.1.2. - Celule cu joncţiune lichidă 100
2.3.1.2. - Aparatură utilizată şi tehnici de lucru pentru măsurarea tensiunii celulelor electrochimice 104
2.3.2. - Electrozi utilizaţi în potenţiometria analitică 110
2.3.2.1. - Clasificare 110
2.3.2.2. - Electrozi de referinţă 112
2.3.2.3. - Electrozi indicatori 120
2.3.2.3.1. - Electrozi reversibili în raport cu ionii metalelor 120
2.3.2.3.2. - Electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil (electrozi metal-complex) 123
2.3.2.3.3. - Electrozi reversibili în raport cu ionii de hidrogen 129
(B) - Electrodul de sticlă 132
(C) - Electrodul de chinhidronă 141
(D) - Electrodul de stibiu 143

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3.3. - Determinarea potenţiometrică a pH-ului 144
2.3.3.1. - Aspecte teoretice şi experimentale 144
2.3.3.2. - Standarde de pH. Etalonarea pH-metrelor 151
- Probleme 158
2.3.4. - Electrozi ion-selectivi (EIS) 166
2.3.4.1. - Electrozi ion-selectivi cu membrană. Potenţialul de membrană 166
2.3.4.1.1. - Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă omogenă 174
2.3.4.1.2. - Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă eterogenă 176
2.3.4.1.3. - Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă 177
2.3.4.1.4. - Electrozi cu membrană de enzime 183
2.3.4.2. - Electrozi gaz-sensibili 188
2.3.4.3. - Electrozi fir acoperit 190
2.3.4.4. - Tranzistori cu efect de cîmp ion-selectivi 191
- Probleme 193

Capitolul 3.- Tehnici voltametrice în soluţie staţionară 204

3.1. - Polarografia clasică 204
3.1.1. - Electrodul picător de mercur. Regimul cvasistaţionar de difuziune 205
3.1.2. - Curentul de electroliză în polarografia în curent continuu 212
A. - Curentul faradaic 212
B. - Curentul capacitiv. Limita de detecţie în polarografie 218
3.1.3. - Ecuaţia curbei polarografice în curent continuu cu curent limită controlat de difuzie 222
3.1.4. - Influenţa reacţiilor chimice asupra curentului de electroliză în polarografia în curent continuu 231
3.1.5. - Influenţa fenomenelor de absorbţie asupra curentului de electroliză în polarografie 241
3.1.6. - Efectele complexării asupra reducerii ionilor metalici 248
3.1.7. - Instrumentaţia în polarografia clasică 250
3.1.8. - Reacţii electrochimice cu aplicaţii în analiza polarografică 252
3.1.9. - Caracteristici de performanţă şi limitări ale polarografiei clasice 256
3.2. - Tehnici polarografice în curent alternativ 259
3.2.1. - Polarografia în curent alternativ sinusoidal 261
3.2.2. - Polarografia cu undă pătrată 269
3.2.3. - Polarografia impulsională (cu impulsuri) 271
3.3. - Voltametria 278
3.3.1. - Voltametria cu baleiaj liniar 279
3.3.2. - Voltametria ciclică 282

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. - Voltametria de stripping electrochimic 285
- Probleme 295

Capitolul 4.- Metode coulometrice 301

4.1. - Introducere 301
4.2. - Relaţii coulometrice 304
4.3. - Aparatură pentru coulometria la intensitatea constantă a curentului 305
4.4. - Instrumente pentru coulometria la potenţial constant 308
4.5. - Electrogravimetria. Aparatură şi procedee 309
- Probleme 312

Capitolul 5.- Metode conductometrice 313

5.1. - Aspecte generale 313
5.2. - Relaţii conductometrice 313
5.3. - Măsurări în curent alternativ 317
5.4. - Celule de conductibilitate 317
5.5. - Titrări conductometrice la frecvenţă joasă 321
- Probleme 325

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

Chimia analitică poate fi definită ca fiind ştiinţa şi arta determinării compoziţiei unei probe, avînd drept obiectiv deci problemele compoziţiei şi structurii materialelor şi elaborarea metodelor de analiză chimică adecvate. Rezolvarea acestor probleme deosebite care stau în faţa chimiei analitice este uşurată mult prin utilizarea analizei chimice şi analizei instrumentale, cu ajutorul cărora este controlată calitatea materiilor prime necesare în diferite industrii (chimică, metalurgică, farmaceutică, alimentară, electronică, aeronautică, materialelor de construcţii, etc.), se urmăresc procesele tehnologice în diferitele lor faze, se controlează dacă produsele finite corespund scopului urmărit.

Din punct de vedere istoric, dezvoltarea metodelor analitice cantitative a rezultat ca urmare a introducerii unor instrumente noi de măsură. Primele analize cantitative au fost cele gravimetrice, a căror elaborare şi dezvoltare a fost posibilă ca urmare a inventării unei balanţe de precizie - **balanţa analitică**. Curînd după apariţia posibilităţilor de realizare a calibrării sticlăriei de laborator, a apărut posibilitatea unei economisiri considerabile a timpului de lucru prin măsurare volumetrică a soluţiilor standardizate pe cale gravimetrică.

În ultima decadă a secolului trecut, descoperirea **spectroscopului** s-a dovedit a fi extrem de fructuoasă pentru chimia analitică. Iniţial, acest instrument a fost utilizat numai pentru analiza calitativă, metodele gravimetrice şi volumetrice rămînînd în continuare pentru mai mulţi ani ca unice procedee pentru toate analizele cantitative. Treptat însă, în ce-a de-a doua decadă a acestui secol au fost introduse metodele nefelometrice de analiză şi aproape simultan metodele colorimetrice, iar în anul 1922, Jaroslaw Heyrowsky pune bazele primei tehnici instrumentale de analiză, care a permis efectuarea pentru prima dată a unor determinări cantitative la concentraţii mai mici decît $1.10.^{-4}$ mol.L^{-1}, **polarografia**, aceasta făcînd parte din categoria metodelor electrochimice de analiză. După anul 1930, dezvoltarea rapidă a electronicii şi deci a aparaturii de măsură pentru laboratoare, apariţia şi dezvoltarea pe scară largă a tuburilor electronice, au condus la o revoluţie majoră în dezvoltarea instrumentaţiei analitice.

Avîntul deosebit cunoscut în ultimele decenii de către chimie şi în general, de către toate domeniile tehnicii moderne, a impus folosirea pe scară tot mai largă a **metodelor instrumentale de analiză** atît în controlul producţiei industriale cît şi în cercetările de laborator. Dintre avantajele recunoscute ale acestor metode instrumentale de analiză în comparaţie cu metodele chimice de

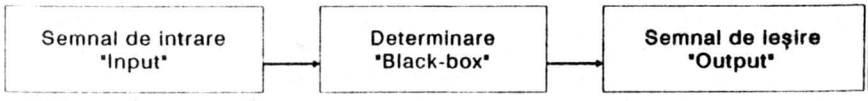
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

analiză, pot fi menționate: universalitatea, rapiditatea, sensibilitatea, reproductibilitatea, caracterul nedistructiv și multitudinea de informații obținute.

Din punctul de vedere al teoriei informației, o analiză chimică cantitativă realizată pe cale instrumentală poate fi considerată ca un lanț informațional. Astfel, este bine cunoscut că orice proces analitic poate fi divizat în cel puți trei etape principale:

- luarea și pregătirea probei pentru analiză;
- analiza propriu-zisă;
- obținerea, prelucrarea și interpretarea rezultatelor.

Prima etapă, luarea și pregătirea probei pentru analiză conduce la obținerea mărimilor de intrare, etapă care în lanțul informațional este denumită "input". Urmează apoi determinarea propriu-zisă, care preia informația de la mărimile de intrare, operație care este efectuată de către instrument folosind în acest sens un **traductor** (instrument care convertește un anumit tip de semnal în altul, observabil pe o scală). Acest proces, care se produce în interiorul instrumentului, în lanțul informațional este notat prin termenul "black-box". De la instrument se obține valoarea mărimii măsurate, care apoi este corelată cu conținutul calitativ sau cantitativ al probei de analizat, fiind vorba deci de așa numitul semnalul informațional de ieșire - "output". În termeni de automatizare deci, se poate schița următoarea schemă bloc a procesului analitic:



În aceste etape din cadrul lanțului informațional sînt conținute: experiența de lucru acumulată în timp; cunoștințele de chimie, fizică și matematică. Cunoștințele de chimie joacă un rol deosebit în special în alegerea mecanismului de reacție potrivit care trebuie utilizat atît pentru pregătirea probei cît și pentru pregătirea măsurării sau pe durata acesteia. Fizica joacă rolul preponderent în măsurarea propriu-zisă, deoarece se lucrează cu semnale de diferite proveniențe. Matematica funcțională și statistică acționează în sensul corelării mărimilor măsurate între ele și, în final, la obținerea rezultatului analitic.

În cadrul acestui curs (acestei lucrări) se urmărește explicarea principiilor de bază și a modului în care este prelucrată informația analitică provenită de la o probă, pentru fiecare tip de tehnică instrumentală, astfel încît veriga principală a lanțului informațional să nu mai reprezinte o "cutie neagră" (black-box). Cunoscînd principiile de bază și sfera de aplicabilitate a metodelor instrumentale, tehnologul în colaborare cu chimistul analist, pot găsi astfel soluții pentru rezolvarea problemelor ridicate de analiza materiilor prime, a produșilor intermediari și a celor finiți în cadrul procesului tehnologic.

Luarea și pregătirea probei reprezintă, de asemenea, operații importante care trebuie să conducă la o probă în forma cerută pentru ca traductorul să poată prelucra informația, iar conținutul ei trebuie să fie reprezentativ pentru materialul care urmează să fie analizat și să nu sufere modificări chimice sau fizice pe durata acestor operații. Nu trebuie neglijată nici prelucrarea corectă a datelor obținute ca semnal de ieșire, de multe ori fiind necesare un număr mare de măsurări care să fie prelucrate statistic pentru a obține în final o informație suficient de precisă. Erorile pot interveni în fiecare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din cele trei etape pe care le parcurge informaţia analitică şi, de aceea nu trebuie în nici un moment neglijat faptul că oricît de perfecţionată şi precisă ar fi instrumentaţia analitică care ne stă la dispoziţie, dacă aceasta nu este utilizată corect, dacă nu se acordă o atenţie suficientă etapei de luare şi pregătire a probei, sau dacă nu se face prelucrarea corespunzătoare a semnalului de ieşire, informaţia obţinută poate fi afectată de erori foarte mari.

Cunoscînd principiile de bază şi sfera de aplicabilitate a metodelor instrumentale de analiză, tehnologul unui proces de producţie împreună cu chimistul analist pot găsi astfel soluţiile cele mai potrivite pentru rezolvarea problemelor legate de:

- analiza materiilor prime;
- analiza produşilor intermediari şi a celor finiţi din cadrul procesului tehnologic.

În plus, cunoaşterea schemei informaţionale este de importanţă deosebită atunci cînd în cazul unor analize de serie în industrie, se trece la o **etapă superioară de efectuare automată** a acestora, şi dacă este posibil, direct în fluxul de producţie cu dirijarea procesului tehnologic prin intermediul rezultatelor analizelor prelucrate de către **calculatorul de proces** în cadrul unui **proces informaţional închis**.

Trebuie specificat că orice determinare analitică are drept scop stabilirea unei dependenţe între o proprietate fizică sau fizico - chimică a sistemului studiat şi concentraţia speciei de determinat - **analitul**, măsurîndu-se în acest fel variaţia mărimii proprietăţii alese pe durata determinării analitice. Aceste proprietăţi trebuie să fie funcţii de concentraţia speciei de determinat de forma: **P=f(C)** sau **S=f(C)**, unde **P** reprezintă proprietatea aleasă, **C** este concentraţia speciei de interes analitic cercetate sau analizate, iar **S** reprezintă semnalul măsurat. Această funcţie de concentraţie sugerează proprietăţile extrem de variate ale metodelor instrumentale de analiză, deoarece, în principiu, se pot folosi oricare din proprietăţile fizice sau fizico-chimice, care depind de concentraţie, pentru determinarea acesteia. Dintre proprietăţile fizice sau fizico-chimice larg utilizate în analiza chimică şi instrumentală pot fi amintite:

- Proprietăţi extensive:
  - masa analitului;
  - volumul (unui lichid sau gaz).
- Proprietăţi mecanice:
  - densitatea (masa specifică);
  - tensiunea superficială;
  - vîscozitatea;
  - viteza sunetului.
- Proprietăţi implicînd interacţia radiaţiei electromagnetice cu substanţa:
  - absorbţia radiaţiei electromagnetice;
  - emisia radiaţiei electromagnetice;
  - împrăştierea radiaţiei electromagnetice;
  - efectul Raman;
  - fluorescenţa şi fosforescenţa;
  - indicele de refracţie şi dispersia prin refracţie;
  - rotaţia planului luminii polarizate şi dispersia rotatorie;
  - dicroismul circular;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- fenomenul de difracţie;
- rezonanţa magnetică nucleară (RMN);
- rezonanţa electronică de spin.

- Proprietăţi termice:
  - temperaturi de tranziţie;
  - căldură de reacţie;
  - conductivitatea termică a gazelor.
- Proprietăţi nucleare:
  - radioactivitatea naturală;
  - masa izotopică.
- Proprietăţi electrice:
  - potenţialul de electrod;
  - intensitatea curentului de electroliză, I;
  - caracteristicile curbelor I=f(ε);
  - sarcina electrică;
  - constanta dielectrică.

O clasificare complexă a metodelor analitice, în prezent este greu de realizat, dar ţinînd cont de natura proprietăţii urmărite şi tehnica de laborator utilizată în acest sens, se poate da o clasificare sumară a metodelor de analiză cantitativă, aşa cum urmează:

a) Metode chimice de analiză (clasice):
- Gravimetrice;
- Volumetrice.

b) Metode instrumentale de analiză (moderne):
- Electrometrice.
  - Potenţiometrice;
  - Amperometrice;
  - Coulometrice;
  - Conductometrice;
- Optice;
  - de adsorbţie (atomică, moleculară);
  - de emisie (atomică, moleculară);
  - refractrometrice;
  - polarimetrice;
  - difracţie şi flourescenţă de raze "X"
- Radiometrice
- Termice, etc.

O altă clasificare adesea utilizată ar fi:

a) Metode chimice de analiză;

b) Metode fizice de analiză;

c) Metode fizico-chimice de analiză

Metodele chimice de analiză se bazează, în mod direct sau indirect, pe determinarea masei analitului, deci proprietatea urmărită este o funcţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

simplă, de gradul întîi. Astfel, pe o porțiune cîntărită din materialul de analizat, se efectuează o transformare chimică, și din masa produsului de reacție, adus într-o formă bine definită și stabilă obținută **prin cîntărire** (cazul gravimetriei) **sau** din volumul de reactiv de concentrație bine cunoscută consumat în operația **de titrare** (cazul volumetriei), se trage concluzia asupra masei analitului care se determină.

Metodele chimice de analiză folosesc pentru determinare reacțiile chimice, care conduc la formarea de produși stabili (reacții de neutralizare, oxido-reducere, precipitare, complexare). Aceste metode de analiză sînt cele mai vechi, instrumentele de măsură folosite pentru punerea lor la punct fiind **balanța analitică** în gravimetrie și **biureta** în volumetrie.

Metodele fizice și fizico-chimice de analiză, cunoscute și sub denumirea de **metode instrumentale de analiză**, se bazează pe măsurarea variației unei anumite proprietăți fizice a sistemului, diferită de masă, care este legată de sistem printr-o funcție de concentrație, mai complexă, de forma:

$$P=f(C_a, C_x, X_1, X_2 .... X_n..) \qquad (1)$$

unde: C_a reprezintă concentrația analitului; C_x reprezintă concentrațiile speciilor străine interferente; $x_1, x_2, ... x_n$, alți parametri,

motiv pentru care determinarea concentrației se face cu ajutorul unei **curbe de etaloane** sau a unei **curbe de titrare**. Aceste metode sînt considerate drept metode **relative** sau **neindependente**.

Este greu de realizat o delimitare netă între **metodele fizice** de analiză și cele **fizico-chimice**, aceasta deoarece principiul de măsurare al celor două tipuri de metode este identic, toate urmărind variația unei proprietăți fizice a sistemului studiat, deosebirea constînd doar în faptul că metodele fizico-chimice de analiză utilizează modificările chimice ale sistemelor de studiat, spre deosebire de metodele fizice care nu utilizează vreo modificare chimică a sistemului de analizat (cercetat).

Metodele analitice realizate pe cale instrumentală pot fi:

- directe;
- indirecte.

În cazul **metodelor directe**, semnalul de ieșire **S=f(C)** este transformat în informație analitică pe baza funcției de concentrație **P=f(C)**. Deoarece funcția de concentrație nu este, de cele mai multe ori, o funcție simplă, metodele instrumentale directe necesită **o etalonare**. De remarcat că metodele instrumentale directe nu sînt **metode independente**, în sensul că indicația instrumentului de măsură nu poate fi pusă întotdeauna în relație directă cu cantitatea de analit din probă, ci doar prin intermediul unei etalonări, care se realizează prin efectuarea de măsurări pe probe de diferite concentrații cunoscute. Metodele de etalonare cel mai frecvent utilizate sînt: metoda etalonării standard, metoda curbei de etalonare, metodele adaosului standard, metoda pantei inițiale, etc. În vederea punerii la punct a acestor metode este nevoie de soluții de concentrație cunoscută cu precizie, care pot fi obținute pe două căi: 1) fie se apelează la substanțe etalon cînd este posibil, și soluțiile se prepară prin cîntărirea directă a acestora, dizolvarea și aducerea la semn în balonul cotat, fie 2) se prepară soluții de concentrații aproximative la care concentrația exactă se obține pe cale gravimetrică sau volumetrică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din categoria **metodelor instrumentale indirecte** fac parte diferitele titrări realizate pe cale instrumentală, în care punctul de echivalenţă al titrării se stabileşte prin urmărirea pe cale instrumentală a variaţiei unei proprietăţi fizice, **P=f(C)**, a sistemului pe durata titrării în funcţie de volumul de titrant adăugat (V, cm^3), se poate stabili volumul de echivalenţă, dacă echivalenţa are loc, şi se produce **un salt** al mărimilor măsurate sau **o modificare a pantei de variaţie** a proprietăţii respective în jurul punctului de echivalenţă.

Pentru caracterizarea metodelor în analiza chimică şi instrumentală se utilizează o gamă variată de caracteristici de performanţă, clasificate, în primă instanţă, în: **caracteristici tehnice** (precizie, corectitudine, sensibilitate, selectivitate, rezoluţie, rapiditate şi grad de informare) şi **caracteristici economice** (preţ de cost, timpul necesar unei determinări, etc.) Între acestе caracteristici de performanţă există o strînsă interdependenţă.

Definirea şi evaluarea caracteristicilor de performanţă ale metodelor analitice este tratată în mai multe monografii din literatura de specialitate. În cele ce urmează se vor face referiri doar asupra celor mai semnificative caracteristici de performanţă din analiza chimică, în funcţie de care se face o alegere optimă a unei metode de analiză.

Precizia. În analiza chimică noţiunea de precizie se referă la împrăştierea unei mulţimi de determinări, de măsurări în general, în jurul mediei lor şi este evaluată cu ajutorul **abaterii standard**, S_x, conform relaţiei(2):

$$S_x = \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_i - \bar{x})}{n-1} \qquad (2)$$

unde: $x_1, x_2, \ldots x_n$ reprezintă mulţimea rezultatelor, n este numărul rezultatelor, iar $\bar{x}$ este media rezultatelor. Evident, atît x cît şi S_x fiind evaluate dintr-o mulţime finită de date, au caracter extimativ.

În locul noţiunii de precizie, în literatura de specialitate se folosesc şi alte noţiuni, ca de exemplu: reproductibilitatea, repetabilitatea, împrăştierea, variabilitatea, imprecizia. În unele cazuri aceste noţiuni sînt folosite în sensul noţiunii de precizie, în alte cazuri în sensuri diferite, fapt ce creează confuzii şi erori de interpretare. Acestea se pot elimina prin generalizarea noţiunii de *precizie în sensul prezentat mai sus şi evaluarea ei prin intermediul abaterii* standard, cu specificarea obligatorie a condiţiilor şi modului de obţinere a mulţimii de date $x_1, x_2, x_3 \ldots x_n$.

Corectitudinea, se referă la deviaţia rezultatelor simple sau a rezultatelor medie de la valoarea adevărată. Deci, evaluarea corectitudinii unei metode presupune analiza unui număr cît mai mare de probe omogene diferite cu compoziţie chimică şi fizică cît mai reprezentativă în raport cu metodele care vor fi analizate şi cu conţinut în componentul de analizat riguros cunoscute. Este necesar ca probele standard pentru evaluarea corectitudinii, să aibă o compoziţie similară cu cea a probei de analizat, deoarece în multe cazuri corectitudinea este influenţată de compoziţia probei.

Selectivitatea şi rezoluţia. Noţiunea de selectivitate în chimia analitică se referă la posibilitatea unei metode analitice de a detecta sau de a determina unul sau mai mulţi componenţi. Noţiunea de rezoluţie este definită prin gradul de suprapunere a două semnale analitice (curbe experimentale - unde polarografice, linii spectrale, picuri cromotografice, etc.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sensibilitatea. Dacă se consideră valoarea unei funcții de răspuns pentru cazul absenței fenomenului de interferență, **P=f(C)**, prin sensibilitatea sistemului se înțelege valoarea derivatei **dP/dC**. Cu cît valoarea acestei derivate este mai mare, se spune despre un sistem analitic că este cu atît mai sensibil. În cazul unei funcții de răspuns liniare, sensibilitatea este o constantă egală cu panta funcției, adică **dP/dC=b**, în timp ce în cazul unei funcții de răspuns neliniare, sensibilitatea se modifică în raport cu valoarea conținutului speciei de determinat.

În concluzie, comparînd metodele chimice de analiză și pe cele instrumentale se poate aprecia că:

- Metodele gravimetrice sînt cele mai precise (S_x=0,1%) sînt metode directe și absolute;
- Metodele volumetrice sînt, de asemenea, metode precise (S_x=1,0%), directe, dar nu sînt absolute;
- Metodele instrumentale prezintă o precizie mai mică (S_x=5%), prezintă o serie de avantaje: rapiditate, sensibilitate, selectivitate, grad mare de informare, caracter nedistructiv, posibilități de automatizare, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 1.

CONCEPTE TEORETICE CARE STAU LA BAZA METODELOR ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

1.1. Aspecte generale

Electrochimia, ca parte a ştiinţei chimice, implică măsurarea unui semnal de natură electrică asociat unui sistem chimic care se află încorporat într-o celulă electrochimică.

Celula electrochimică reprezintă un sistem care constă din doi sau mai mulţi electrozi imersaţi într-un fond electrolitic, electrozi care funcţionează ca traductori între sistemul chimic şi un sistem electric, în care parametrii electrici ca potenţialul electric interfacial şi intensitatea curentului i, care o străbate, pot fi observaţi, măsuraţi sau controlaţi.

În prezent cercetătorii efectuează măsurări electrochimice asupra sistemelor chimice în diferite scopuri. Astfel, ei sînt interesaţi de obţinerea unor date termodinamice referitoare la cîte o reacţie; vor să genereze un intermediar instabil (un radical ionic, de exemplu) şi să studieze proprietăţile spectrometrice şi viteza de descompunere a acestuia; vor să pună la punct metode noi de sinteză (electrosinteza); prezintă un interes deosebit faţă de proprietăţile electrochimice ale sistemului însuşi sau pentru studiul fenomenelor de coroziune, cît şi pentru descrierea unor noi surse de energie; în vederea analizei urmelor unor catoni metalici, anioni sau compuşi organici într-o soluţie. Prin urmare, se poate afirma că electrochimia joacă un rol cheie în mai multe domenii ale chimiei ca: analiza chimică, termodinamica chimică, cinetica chimică, electrosinteza, studiul fenomenelor de coroziune, conversia energiei (realizarea de baterii, acumulatori, conversia energiei solare prin procedee chimice), biofizică (transportul biologic al electronilor şi conducţia impulsului nervos), biochimie şi biochimia analitică (funcţionarea biosenzorilor electrochimici). În toate aceste exemple, metodele electrochimice de analiză sînt utilizate ca instrumente de lucru sau de analiză în studiul sistemelor chimice, aşa cum sînt utilizate în mod frecvent metodele spectrometrice.

Chimia electroanalitică sau **electroanaliza** utilizează serviciile electrochimiei în scopul punerii la punct a analizei chimice. În cadrul acestei aplicaţii, mărimea unui semnal, potenţialul unui electrod sau intensitatea curentului electric, care îşi au originea în procesele care se produc într-o celulă electrochimică, este legată de activitatea sau concentraţia unei anumite specii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chimice prezente în celula electrochimică - **analitul**. Multitudinea metodelor electrochimice a fost dezvoltată tocmai în acest scop. Aceste tehnici electrometrice posedă anumite trăsături care în anumite situaţii fac electroanaliza avantajoasă în comparaţie cu alte tehnici analitice. Astfel, limitele de detecţie excelente cuplate cu un domeniu utilizabil de concentraţii larg, cuprins între 1.10^{-3} mol.L^{-1} şi 1.10^{-11} mol.L^{-1}, sînt prezentate de multe dintre aceste tehnici. Metodele electrochimice sînt potrivite şi pentru determinarea concentraţiilor relativ ridicate ale unor specii chimice (analiţi) asemenea electroliţilor din sînge (Na^+, Ca^{2+}, Cl^-, HCO^-_3), dar la fel de bine şi a speciilor în stare de urme, ca în cazul dopanţilor şi impurităţilor din materiale semiconductoare utilizate în microelectronică, a medicamentelor şi a metaboliţilor acestora în unele probe biologice (păr, unghii, fluide biologice, etc.) Combinarea limitelor de detecţie coborîte cu volume ale probelor de ordinul microlitrilor, dă posibilitatea măsurării concentraţiei unui analit de ordinul picomolilor chiar în anumite cazuri de rutină, iar în cadrul unor laboratoare de cercetare a fost demonstrată posibilitatea realizării de măsurări pe probe cu volume chiar de ordinul nanolitrilor.

Electroanaliza este o tehnică relativ ieftină în comparaţie cu multe alte tehnici instrumentale. Ea beneficiază şi de o trăsătură caracteristică, anume că semnalele ce operează în şi pe celula electrochimică sînt de natură electrică spre deosebire de cele mai multe tehnici instrumentale, care recurg la conversia semnalului de interes, asemenea intensităţii luminoase în spectrometrie, într-un semnal de natură electrică pentru realizarea măsurării. De asemenea, electroanaliza a fost şi este disponibilă pentru realizarea unor măsurări **în vivo** (senzorii electrochimici în miniatură sînt utilizaţi pentru măsurarea pH-ului sau $p0_2$-ului în vasele sanguine ale unor bolnavi).

În prezent, utilizarea celor mai multe tehnici electrometrice este extinsă cu mult dincolo de analiza calitativă şi cantitativă, la caracterizarea fundamentală a proceselor chimice. Un exemplu elocvent în acest sens îl constituie faptul că metodele electrometrice sînt utilizate în studiul proprietăţilor redox ale compuşilor anorganici, organici şi biologici.

În capitolele precedente ale chimiei analitice, reacţiile chimice de interes analitic, au fost prezentate şi tratate pe baza unui model unic de interpretare care să permită prevederea, provocarea, întreţinerea sau împiedicarea desfăşurării acestora graţie cunoaşterii constantelor de echilibru şi a competitivităţii dintre diferitele tipuri de reacţii. Dintre acestea, reacţiile cu transfer de electroni pot fi controlate pe cale fizică cu ajutorul curentului electric prin intermediul electrozilor (conductori caracterizaţi prin conducţie de tip electronic) care pot juca rolul de suport al particulei caracteristice de schimb, **electronul**. O reacţie chimică provocată cu ajutorul unui electrod sub influenţa unui potenţial electric aplicat acestuia poartă denumirea de **reacţie electrochimică**. O serie de parametrii îi sînt proprii acestei modalităţi de realizare a reacţiilor cu transfer de sarcină electrică, ca: potenţialul aplicat electrodului, intensitatea curentului care străbate celula electrochimică şi cantitatea de electricitate necesară decurgerii cantitative a unei reacţii electrochimice. Pe baza cunoaşterii corelaţiilor dintre aceşti parametri au fost elaborate **metodele electrochimice de analiză**: potenţiometrice, amperometrice şi coulometrice. Toate aceste tipuri de metode se bazează pe producerea reacţiilor cu transfer de electroni la suprafaţa unui electrod.

Ca şi proprietăţile electrice enumerate mai sus, conductibilitatea electrică a soluţiilor poate fi corelată cu concentraţia unor specii chimice din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluţie, permiţînd instituirea metodelor conductometrice de analiză. Măsurarea variaţiei conductibilităţilor electrice a unei soluţii nu este însoţită de o transformare chimică a sistemului cu transfer eterogen (reacţie electrochimică), motiv pentru care metodele conductometrice nu pot fi incluse în cadrul metodelor electrochimice de analiză.

Avînd în vedere faptul că studiul metodelor electrometrice de analiză necesită o serie de cunoştinţe minime de electrochimie, este necesar ca acest material să înceapă cu o introducere asupra principiilor fundamentale ale reacţiilor de electrod. Pentru o însuşire raţională a principiilor teoretice de bază ale metodelor electrochimice de analiză, s-a apelat la interpretarea proceselor electro-chimice implicate, cu ajutorul curbelor intensitate- potenţial, $i=f(\varepsilon)$, şi în acest fel, principiul fiecăreia dintre metodele electrometrice se poate deduce ca un caz particular al unui model unic de reprezentare şi interpretare a proceselor de electrod.

Interpretarea din punct de vedere analitic a ansamblului de fenomene chimice şi fizice care se produc într-o celulă electrochimică, folosind doi parametrii principali, tensiunea de celulă, ε_{cel}, şi intensitatea curentului care o străbate, poartă denumirea de **voltamperometrie sau voltametrie**. Cu alte cuvinte, voltametria studiază din punct de vedere analitic procesele de electrod care stau la baza metodelor electrochimice de analiză. Prin **proces de electrod** se înţelege totalitatea reacţiilor electrochimice şi a fenomenelor de transport a speciilor chimice în celulele electrochimice.

În afara clasificărilor prezentate anterior privind metodele instrumentale de analiză, se poate arăta că tehnicile electro- analitice se împart în două tipuri de tehnici:

- tehnici electrodice sau electrochimice;
- tehnici ionice.

Tehnicile electrodice constau în măsurarea proprietăţilor interfeţei electrod-soluţie şi, la rîndul lor se subîmpart în: **tehnici statice** şi **tehnici dinamice**. Tehniciele statice sînt acelea în care tensiunea unei celule electrochimice este măsurată la echilibru, caz în care electroliza nu se produce şi din acest motiv intensitatea curentului care străbate celula electrochimică este nulă. În potenţiomentria la curent nul tensiunea unei celule electrochimice la echilibru este utilizată pentru a determina activitatea, respectiv concentraţia analitului. Tehnicile în care electroliza se produce în celula electrochimică sînt denumite tehnici dinamice. Cele mai obişnuite tehnici dinamice sînt acelea în care celulei electrochimice i se aplică o diferenţă de potenţial controlată şi intensitatea curentului rezultat sau sarcina electrică necesară, sînt utilizate pentru determinarea cantitativă a analitului. Aceste tehnici la potenţial controlat pot fi împărţite convenţional în:

- tehnici cu convecţie forţată sau tehnici hidrodinamice;
- tehnici în soluţie liniştită sau tehnici staţionare.

Tehnicile ionice implică măsurarea unor anumite proprietăţi ale soluţiilor, cum ar fi conductivitatea electrică.

În figura 1.1 este prezentată o încercare de clasificare a tehnicilor electroanalitice discutate mai sus.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

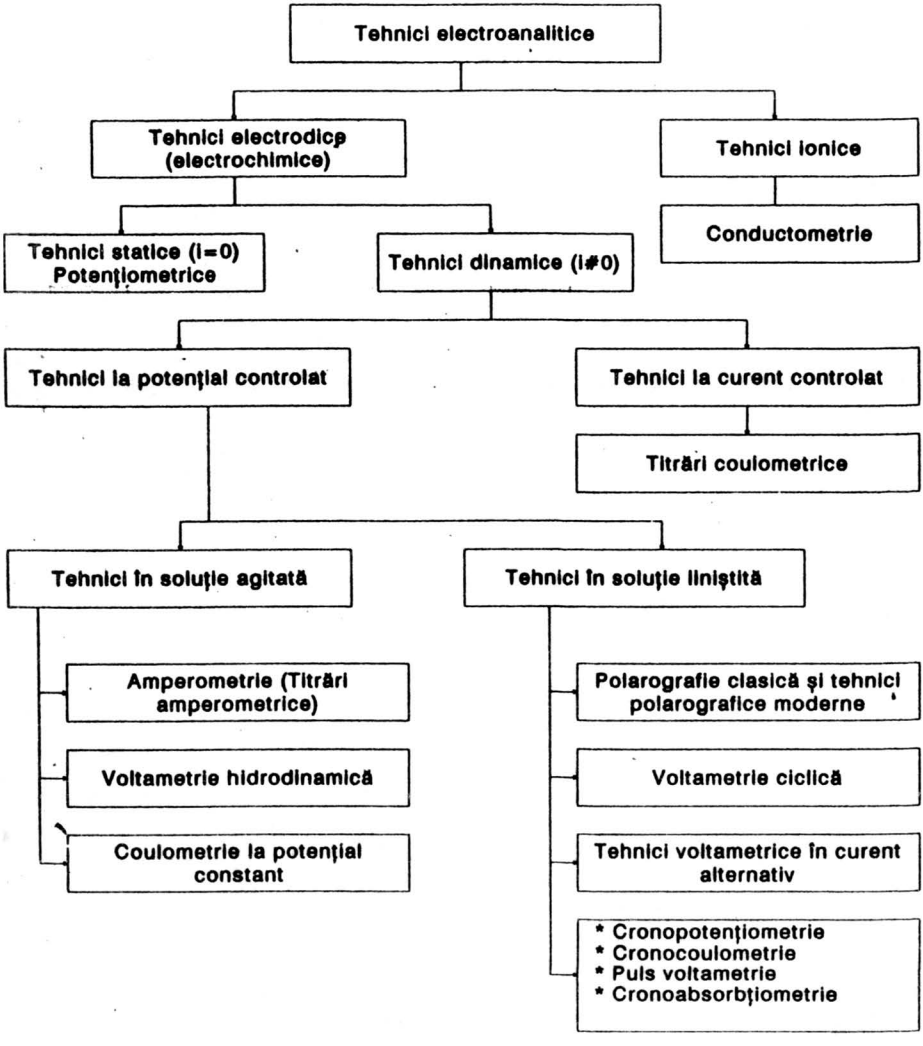


Figura 1.1. - O clasificare a celor mai comune tehnici electroanalitice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2. Reacții și celule electrochimice

1.2.1. Reacții electrochimice și procese de electrod

Atît reacțiile de oxidare cît și cele de reducere sînt reacții cu transfer de electroni de tipul:

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red, \qquad (1.1)$$

în care oxidantul Ox fixează electronii, iar reducătorul Red îi cedează. Practic, transferul de sarcină electrică (de electroni) între cele două specii chimice Ox și Red se poate realiza pe două căi:

a) Fie adăugînd soluției unui oxidant, Ox_1, soluția unui reducător Red_2. Procesul de oxido-reducere care are loc în soluție se produce deci în fază omogenă și poate fi scris astfel:

$$Ox_1 + ze \rightleftharpoons Red_1 \qquad (1.2)$$

$$Red_2 - ze \rightleftharpoons Ox_2 \qquad (1.3)$$

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2 \qquad (1.4)$$

Această cale reprezintă calea chimică de producere a reacției de oxido-reducere.

b) Fie introducînd într-o soluție de oxidant sau reducător un conductor metalic (electrod), se produce un schimb de electroni între electrod și soluție. Electronii sînt cedați de către electrod cînd soluția conține un oxidant, iar în cazul unei soluții de reducător, electrodul preia electronii de la reducătorul din soluție. Această modalitate reprezintă calea fizică de producere a oxidării sau reducerii, deci o reacție electrochimică. Prin urmare, o **reacție electrochimică** este o reacție cu transfer de electroni care se produce la suprafața unui electrod (interfața electrod-soluție), deci în mediu eterogen, aceasta putînd fi o **oxidare** sau o **reducere**.

Spre deosebire de reacțiile chimice de oxido-reducere, reacțiile electrochimice pot fi controlate pe cale fizică, în sensul că pot fi provocate, întreținute sau înlăturate cu ajutorul curentului electric prin intermediul electrozilor, aceștia funcționînd drept suport al particulei caracteristice de schimb, electronul.

Ansamblul de fenomene și transformări fizico-chimice care se produc la interfața electrod soluție sub acțiunea curentului electric cînd electrodul este imersat într-o soluție de electrolit, poartă denumirea de **proces de electrod** sau **proces electrodic**. Avînd în vedere faptul că o reacție electrochimică produce o variație a concentrației de oxidant sau de reducător la suprafața electrodului, trebuie luate în considerare și fenomenele de transport de substanță între suprafața electrodului și interiorul soluției. Prin urmare, un rol important în desfășurarea proceselor de electrod îl are **viteza** atît a reacției electrochimice cît și a deplasării ionilor și moleculelor în soluție.

Sistemele chimice în care se produc procese electrochimice de electrod poartă denumirea de sisteme electrochimice, iar materializarea fizică a sistemelor o constituie **electrochimia**. Specia chimică (ion, radical sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

moleculă) capabilă să se reducă sau să se oxideze pe suprafața unui electrod poartă denumirea de **specie electrochimic-activă** sau **specie electroactivă**. Spațiul în care se produc procesele electrochimice poartă denumirea de **celulă electrochimică**. Prin urmare, celula electrochimică este un sistem electrochimic care constă din doi sau mai mulți electrozi (colecție de interfețe) caracterizați prin conducție de tip electronic, legați prin intermediul unui conductor ionic (soluție de electrolit, topitură salină sau solid de obicei oxidic). În circuitul exterior celula electro-chimică este conectată la o sursă de curent continuu, cînd funcționează ca **celulă electrolitică** (consumator de energie electrică) sau la un consumator cînd funcționează ca **celulă galvanică sau pilă electrochimică** (generator de energie).

În studiul celulelor electrochimice cercetătorul este preocupat constant de procesele și factorii care afectează transportul sarcinilor electrice prin interfața dintre fazele chimice aflate în contact. Aproape în totdeauna una dintre fazele chimice aflate în contact, deci care contribuie la realizarea interfaței de interes va fi un **electrolit**, care este doar o fază prin care este transportată sarcina electrică prin deplasarea ionilor. La suprafața de separare (interfață) poate fi un alt electrolit sau poate fi un **electrod**, care constituie o fază prin care este transportată sarcina electrică prin deplasarea electronilor (conducție electronică). Materialele electrodice pot fi: metale, diferite varietăți de grafit sau materiale semiconductoare, și pot fi solide sau lichide. Este natural ca atenția cercetătorului să fie captată de evenimentele care au loc la o singură interfață, dar este clar că nu se poate trata experimental o asemenea interfață izolată. De aceea, este necesar să fie studiate proprietățile colecțiilor de interfețe numite celule electrochimice. Aceste sisteme sînt definite în general prin doi electrozi separați cel puțin de o fază de electrolit. În general, între cei doi electrozi se stabilește o diferență de potențial, chiar dacă prin celulă trece sau nu un curent electric. Această diferență de potențial electric dintre diferitele faze din calea curentă și, în general, tranziția potențialului ia naștere atunci cînd se face trecerea de la o fază conductoare la alta și apar de obicei la însăși suprafața de separare dintre cele două faze. Tranziția bruscă a potențialului electric implică existența unui cîmp electric foarte intens la interfață și poate fi de așteptat ca să se exercite efecte puternice asupra comportării cinetice a transportorilor de sarcină electrică (electroni sau ioni) în regiunea de interfață. De asemenea, mărimea diferenței de potențial la interfață afectează energiile relative ale transportului de sarcină electrică între cele două faze: deci contează direcția transportorului de sarcină în cele două faze. Astfel, măsurarea și controlul tensiunii de celulă (diferența de potențial dintre electrozii celulei) este unul dintre cele mai importante aspecte ale chimiei experimentale. Înainte de a se lua în considerație cum sînt efectuate aceste operații este necesar și util să se stabilească o modalitate de (scriere) prescurtată pentru exprimarea structurii celulelor. De exemplu, celula simplă desenată în figura 1.2.a, poate fi reprezentată compact în scris sub forma:

$$Zn \mid Zn^{2+}, Cl^{-}(C, mol.L^{-1}) \mid AgCl, Ag \qquad (1.5)$$

În această notație, o virgulă (,) separă doi componenți chimici din aceeași fază, o bară verticală (|) semnifică suprafața de separare dintre două faze care nu dezvoltă un potențial electric, iar două bare verticale (||) semnifică suprafața de separare dintre două faze care însă dezvoltă un potențial electric, care însă reprezintă de cele mai multe ori o componentă neglijabilă a tensiunii celulei electrochimice. Componenții chimici ai unei celule electrochimice sînt identificați prin simboluri chimice obișnuite cu activitățile sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

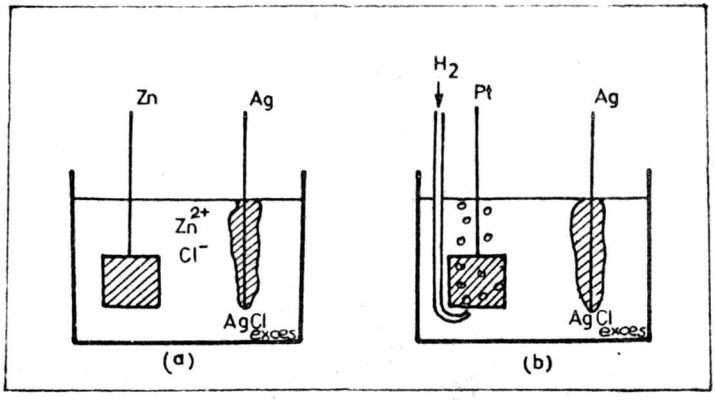


Figura 1.2. - Celule electrochimice tipice. (a) Zn metalic şi fir de argint acoperit cu AgCl imersaţi într-o soluţie de $ZnCl_2$; (b) fir (plăcuţă) din platină într-un curent de hidrogen şi un fir de argint acoperit cu AgCl într-o soluţie de HCl;

concentraţiile indicate în paranteze. Dacă în celula electrochimică este implicată şi o fază gazoasă, ea va fi scrisă alăturat elementului său conductor. De exemplu, celula din figura 1.2.b, se va scrie schematic sub forma:

$$Pt \mid H_2 \mid H^+, Cl^- \mid AgCl, Ag \qquad (1.6)$$

1.2.2. Celula electrolitică

Celula electrolitică reprezintă un sistem electrolitic consumator de energie electrică, care constă din doi electrozi sau poli şi un mediu de reacţie (fondul electrolitic), care conţine reactantul dizolvat (specia electroactivă). Materialul electrodic din care se confecţionează electrozii unei celule electrolitice poate fi un metal, un semiconductor sau diverse varietăţi de grafit, şi trebuie să posede o conducţie electrică de tip electronic, spre deosebire de mediul de reacţie (de obicei ansamblul solvent/solvenţi + electrolit suport sau indiferent) care manifestă conducţie electrică de tip ionic. Pentru aceasta el trebuie să posede stabilitate fizică şi chimică în condiţiile de exploatare a celulelor electrolitice, iar electrolitul suport trebuie să posede un domeniu de electroactivitate cît mai larg. Conducţia de tip ionic în celula electrolitică se poate asigura şi cu ajutorul unei topituri saline, dar şi cu ajutorul unor electroliţi solizi (oxizi metalici dopaţi cu anumite metale).

Aşa cum s-a arătat anterior, în studiul experimentelor electrochimice cercetătorul este interesat constant de procesele şi factorii care afectează transportul sarcinilor electrice prin interfaţa dintre fazele chimice aflate în contact. Luînd în considrare acum celula electrolitică cu doi electrozi, aceasta poate fi reprezentată schematic împreună cu circuitul său exterior ca în figura 1.3, şi în scris această celulă poate fi reprezentată astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Pt \mid H^+, Cl^- (C, mol.L^{-1}) \mid Pt \qquad (1.7)$$

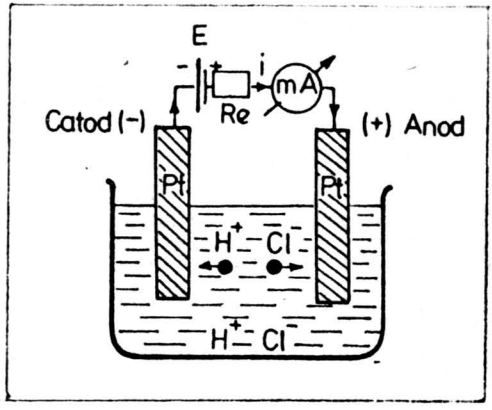


Figura 1.3. - Celulă electrolitică cu doi electrozi.

Prin convenţie semicelula **anod** se scrie în stînga. De asemenea, tot prin convenţie anodul este considerat electrodul (+) într-o celulă electrolitică, dar este (-) într-o celulă galvanică. Intensitatea curentului electric din circuit poate fi corelată cu tensiunea electromotoare a sursei, ε , din circuitul exterior al celulei. Astfel, pentru o tensiune electromotoare $\varepsilon < U_{desc}$, $i \approx 0$, şi pentru $\varepsilon > U_{desc}$, $i > 0$.

Reacţia electrochimică globală care are loc într-o celulă electrolitică este compusă din două semireacţii independente care descriu modificările chimice reale care se produc la cei doi electrozi. Fiecare semireacţie corespunde diferenţei de potenţial aplicată celulei electrolicice, respectiv potenţialului interfacial la electrodul corespunzător. În cele mai multe cazuri interesează doar una dintre aceste reacţii, iar electrodul la care apare, poartă denumirea de **electrod de lucru** sau **electrod indicator**. Pentru a se îndrepta atenţia numai asupra acestui electrod, celaltă semicelulă poate fi standardizată prin utilizarea unui electrod realizat din două faze avînd compoziţie constantă, denumit **electrod de referinţă**. Referinţa primară acceptată pe plan internaţional pentru măsurarea variaţiei potenţialului electrodului indicator (de lucru) este **electrodul standard de hidrogen** (ESH) sau **electrodul normal** de hidrogen (ENH), la care toţi componenţii cu activitatea egală cu unitatea şi care poate fi reprezentat în scris prin semicelula:

$$Pt \mid H_2 \ (p_{H2} = 1.atm) \mid H^+ (a_{H^+} = 1.00 \text{ apos}) \qquad (1.8)$$

Adesea, potenţialele sînt măsurate şi citate în raport cu un electrod de referinţă altul decît electrodul normal de hidrogen, care nu este foarte convenabil din punctul de vedere al utilizării experimentale. De departe, cel mai obişnuit electrod de referinţă este **electrodul saturat de colomel**, (ESC), reprezentat în scris prin semicelula:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl \text{ (saturat în apă)} \qquad (1.9)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intrucît electrodul de referinţă are compoziţia constantă, potenţialul său este fix (constant). În experimentele electrochimice se spune că se observă, se măsoară sau se controlează potenţialul electrodului de lucru în raport cu cel al electrodului de referinţă, lucru care este echivalent cu observarea şi controlul energiei electronilor în electrodul de lucru. Astfel, dacă vom considera în primă aproximaţie simplificatoare că toate fenomenele implicate într-un proces de electrod, adică reacţii electrochimice de oxidare sau de reducere pe electrod şi transportul de masă în soluţie au loc cu viteze infinit mari, atunci dacă se introduce un electrod stabil (de exemplu, din platină) într-o soluţie care conţine sistemul redox

$$Ox + ze^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red\ , \qquad (1.10)$$

va avea loc un schimb de electroni între electrod şi speciile chimice din soluţie (oxidant sau reducător), stabilindu- se un echilibru care corespunde la viteze egale de desfăşurare a reacţiei atît în sensul (1) cît şi în sensul (2). După stabilirea echilibrului, care se face instantaneu (date fiind premisele impuse iniţial), compoziţia soluţiei rămîne invariabilă, adică concentraţiile de oxidant şi de reducător rămîn constante. În această situaţie electrodul va avea un potenţial anumit, denumit **potenţial de electrod** sau potenţial de echilibru descris de relaţia lui Nerist astfel:

$$\varepsilon_e = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \qquad (1.11)$$

în care ε^0 este **potenţialul standard de electrod**, mărime specifică cuplului redox considerat. Potenţialul de echilibru ε_e mai poartă denumirea de **potenţial de oxido-reducere** sau **potenţial redox**. Dacă acestui electrod i se aplică din exterior un potenţial $\varepsilon' \neq \varepsilon_e$, echilibrul iniţial este perturbat şi va avea loc un schimb de electroni între speciile chimice din soluţie şi electrod, ε' fiind diferit de ε_e iniţial, rezultă că schimbul de electroni are loc pînă în momentul în care raportul Ox/Red, din relaţia (1.11) capătă valoarea corespunzătoare lui ε' impus, pentru a satisface această relaţie. Astfel, prin conducerea potenţialului electrodului de lucru către valori mai negative decît potenţialul de echilibru ε_e, energia electronilor în electrodul de lucru creşte şi eventual aceştia vor atinge un nivel energetic destul de înalt pentru a ocupa stări vacante pe speciile din electrolit. În această situaţie apare o curgere de electroni de la electrod către soluţie - **curent de reducere** (figura 1.4.a.). Similar, energia electronilor poate fi coborîtă prin impunerea unui potenţial mai pozitiv decît potenţialul de echilibru şi în unele puncte electronii solutului vor găsi o energie mai favorabilă pe electrod şi se vor transfera aici. Trecerea lor de la soluţie la electrod constituie un **curent de oxidare** (figura 1.4.b.).

Potenţialele critice la care apar aceste procese sînt în primă instanţă dictate de potenţialele standard ε^0, pentru speciile chimice existente în sistem. În general, dacă potenţialul unui electrod este deplasat de la valoarea sa de echilibru, cînd curentul său este nul, spre valori mai negative ale potenţialelor, specia electroactivă care va fi redusă prima (presupunînd că toate reacţiile de electrod sînt rapide) este oxidantul din cuplul cu cel mai puţin negativ (sau cel mai pozitiv) potenţial standard ε^0. De exemplu, pentru un electrod din platină imersat într-o soluţie apoasă conţinînd 0,01 mol.L^{-1} fiecare dintre ionii Fe^{3+}, Sn^{4+} şi Ni^{2+} în acid clorhidric 0,1 mol L^{-1}, prima specie redusă va fi Fe^{3+} întrucît potenţialul standard ε^0 al cuplului Fe^{3+}/Fe^{2+} este cel mai pozitiv, adică ionul Fe^{3+} este cel mai uşor de redus (figura 1.5).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

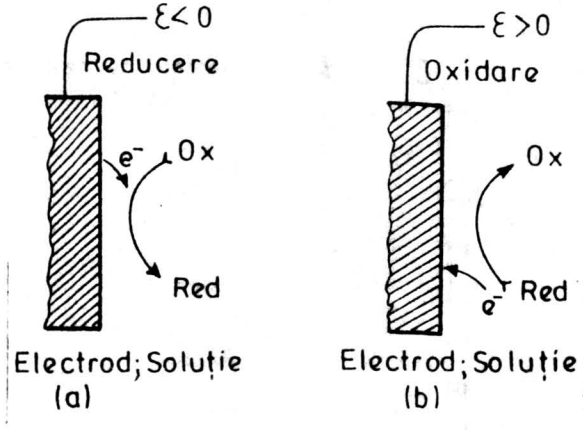


Figura 1.4. - Reprezentarea schematică a unei reacții de reducere (a), respectiv de oxidare (b), care se poate realiza la suprafața unui electrod.

Dacă potențialul electrodului este deplasat de la valoarea corespunzătoare curentului nul, ε^0, spre potențiale mai pozitive, specia chimică care va fi oxidată prima este reducătorul din cuplul cu potențialul standard ε^0 cel mai puțin pozitiv (sau cel mai negativ). Astfel, pentru un electrod din aur, într-o soluție apoasă conținînd 0,01 mol L^{-1} din frecare dintre ionii Sn^{2+} și Fe^{2+} în soluție de HI 0,1 mol.L^{-1}, ionul Sn^{2+} va fi oxidat primul deoarece ε^o al cuplului Sn^{2+}/Sn^{4+} este cel mai puțin pozitiv, adică Sn^{2+} se oxidează cel mai ușor (figura 1.6.).

Desigur aceste prevederi se bazează pe considerații termodinamice, dar cineticile lente de reacție pot preveni apariția unei reacții cu viteză semnificativă în regiunea de potențiale în care ε^0 sugerează că reacția ar fi posibilă. Astfel, pentru un electrod de mercur imersat într-o soluție de 0,01 mol L^{-1} din fiecare dintre ionii Cr^{3+} și Zn^{3+} în HCl 0,1 mol.dm^{-3}, primul proces de reducere prevăzut termodinamic este reducerea ionului H^+. Din păcate (sau din fericire) această reacție este foarte lentă pe electrodul de mercur și în aceste condiții primul proces observat este reducerea ionilor Cr^{3+} (figura 1.7).

Într-o celulă electrolitică electrodul pe suprafața căruia se produce reacția de oxidare se numește **anod**, iar electrodul pe suprafața căruia se produce reacția de reducere se numește **catod**. Prin urmare, din cele de mai sus rezultă că orice substanță capabilă de a se oxida poate reacționa în principiu la anod și de asemenea, orice substanță capabilă de a se reduce poate reacționa în principiu la catod. Pot reacționa la anod sau la catod atît ionii cît și moleculele neutre. Dacă în soluție există mai multe specii oxidabile, aceea al cărei potențial redox standard este cel mai scăzut, mai negativ se oxidează prima la anod, iar dacă în soluție există mai multe specii reductibile, aceea al

BIBLIOTECA

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

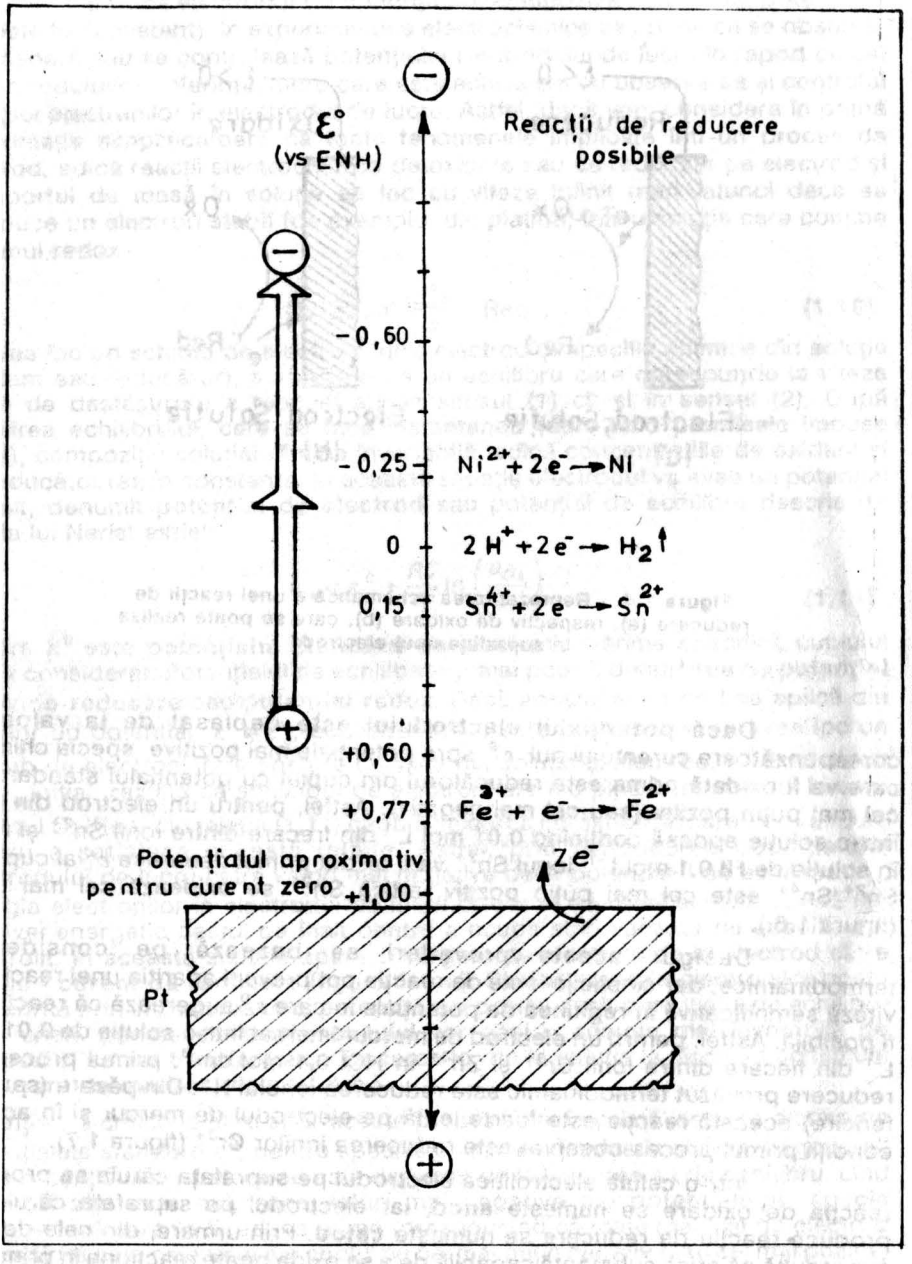


Figura 1.5. - Potențialele pentru reacții de reducere posibile la un electrod din Pt, aflat inițial la ≈ 1,00 V (față de ENH), într-o soluție 0,01 mol.L^{-1} din fiecare dintre ionii Fe^{3+}, Sn^{4+} și Ni^{2+} în HCl 0,1 mol.L^{-1}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

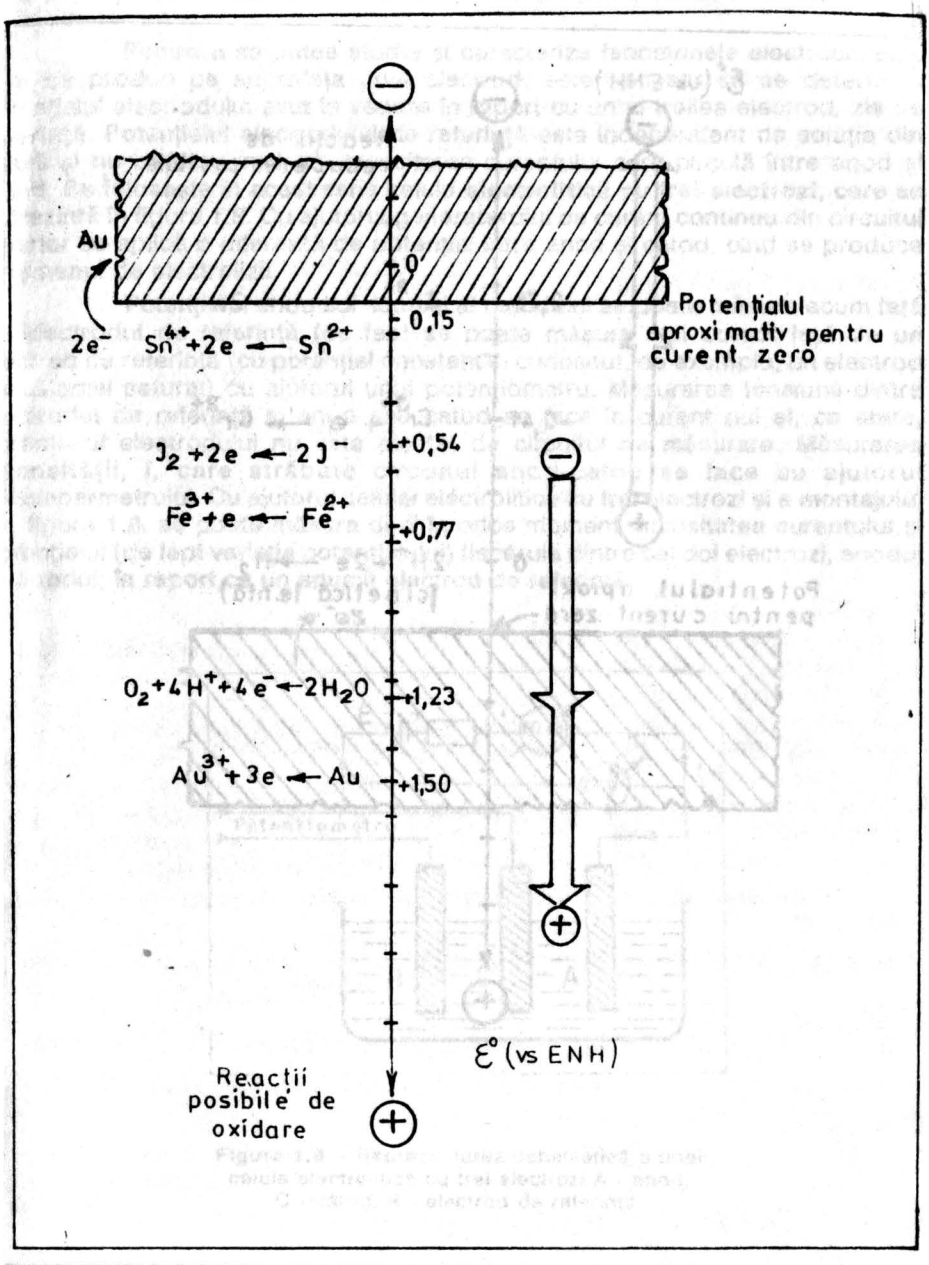


Figura 1.6. - Potențialele pentru reacții de oxidare la un electrod din Au, aflat inițial la aproximativ 0,1 V față de ENH, într-o soluție 0,01 mol.L^{-1} din fiecare dintre ionii Sn^{2+} și Fe^{2+} în HI 1,00 mol.L^{-1}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

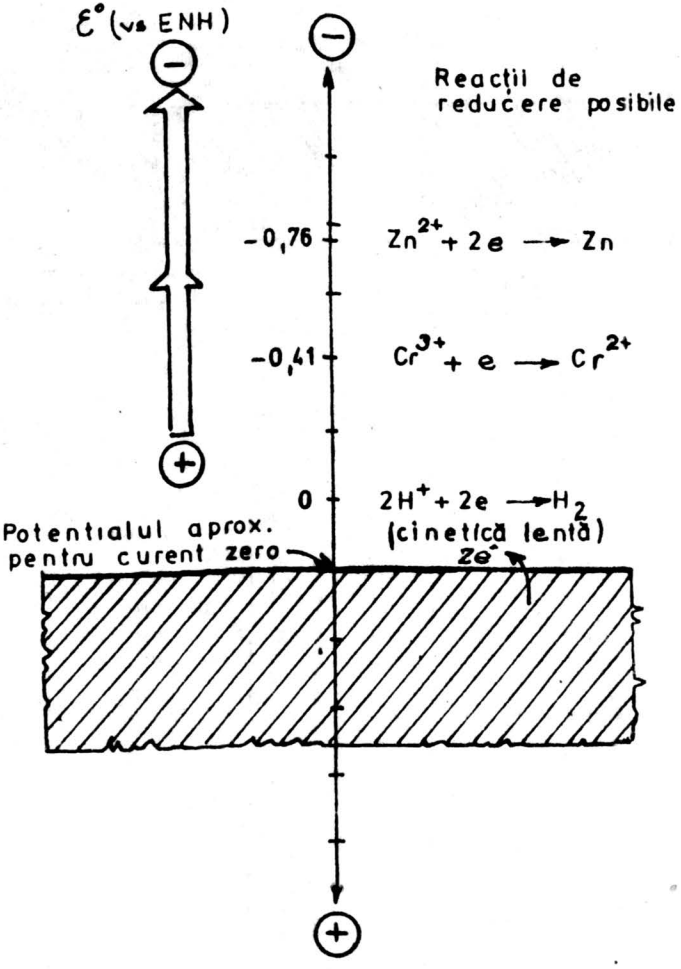


Figura 1.7. - Potențialele pentru reduceri posibile la un electrod de mercur într-o soluție 0,01 mol.L^{-1} din fiecare dintre ionii Cr^{3+} și Zn^{2+} în HCl 1,00 mol.L^{-1}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cărei potenţial redox standard este cel mai ridicat (mai pozitiv) se reduce prima la catod.

Pentru a se putea studia şi caracteriza fenomenele electrochimice care se produc pe suprafaţa unui electrod, este necesar să se determine potenţialul electrodului avut în vedere în raport cu un al treilea electrod, zis de **referinţă**. Potenţialul electrodului de referinţă este independent de soluţia din celulă şi nu depinde nici de intensitatea curentului care circulă între anod şi catod. Se foloseşte în acest sens celula **electrolitică cu trei electrozi**, care se reprezintă în figura 1.8. Cu ajutorul generatorului de curent continuu din circuitul exterior se aplică o diferenţă de potenţial între anod şi catod, cînd se produce fenomenul de electroliză.

Potenţialul anodului sau cel al catodului se poate măsura acum faţă de electrodul de referinţă (de fapt se poate măsura mai corect faţă de un electrod de referinţă (cu potenţial constant şi cunoscut, de exemplu, un electrod de calomel saturat) cu ajutorul unui potenţiometru. Măsurarea tensiunii dintre electrodul de referinţă şi anod sau catod se face la curent nul şi, ca atare, potenţialul electrodului nu este afectat de circuitul de măsurare. Măsurarea intensităţii, i, care străbate circuitul anod-catod se face cu ajutorul miliampermetrului. Cu ajutorul celulei electrolitice cu trei electrozi şi a montajului din figura 1.8. se poate măsura deci în orice moment intensitatea curentului şi potenţialul (de fapt variaţia potenţialului) fiecăruia dintre cei doi electrozi, anodul şi catodul, în raport cu un anumit electrod de referinţă.

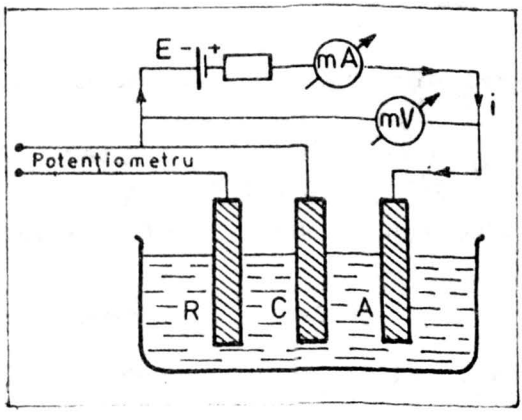


Figura 1.8. - Reprezentarea schematică a unei celule electrolitice cu trei electrozi A - anod, C - catod, R - electrod de referinţă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2.3. Celula galvanică

Celula galvanică este un sistem electrochimic care constă din doi electrozi (conductori cu conducţie de tip electronic) şi un fond electrolitic solid sau lichid cu conducţie ionică capabil să producă energie electrică pe baza unei reacţii electromotric active, care constituie suma reacţiilor de electrod. În figura 1.9. este reprezentată prescurtat sub forma:

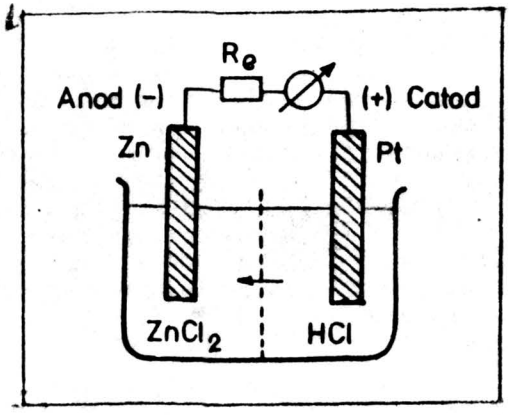


Figura 1.9. - Reprezentarea grafică a unei celule galvanice.

$$Zn \mid ZnCl_2 \parallel HCl\ (C) \mid Pt\ , \text{ sau} \qquad (1.12)$$

$$Zn \mid Zn^{2+},\ Cl^-\ (C) \parallel H^+,\ Cl^-\ (C_2) \mid Pt \qquad (1.13)$$

Semireacţiile care se produc pe cei doi electrozi cît şi reacţia globală, vor fi:

la anod:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \text{ (oxidare)} \qquad (1.14)$$

la catod:

$$2\,H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow \text{ (reducere)} \qquad (1.15)$$

---

global:

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$

1.2.4. Procese de electrod faradaice şi nefaradaice

La electrozii unei celule electrochimice apar două tipuri de procese de electrod. Un tip le cuprinde pe acelea care au fost deja discutate, în care sarcina electrică (electronii) este transferată de-a lungul interfeţei electrod-soluţie. Acest transfer de electroni cauzează apariţia reacţiilor de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oxidiare sau reducere. Întrucît aceste reacţii sînt guvernate de legea lui Faraday, adică cantitatea de reacţie chimică cauzată de trecerea curentului electric este proporţională cu cantitatea de electricitate care străbate interfaţa, se numesc **procese faradaice**. Electrozii la care se produc procese faradice se numesc **electrozi cu transfer de sarcină**.

În anumite condiţii o interfaţă electrod-soluţie dată poate prezenta un domeniu de potenţiale în care nu apar reacţii cu transfer de sarcină, deoarece asemenea reacţii sînt nefavorabile cinetic sau termodinamic. Oricum, pot apărea procese de adsorbţie şi desorbţie a unor specii din solut şi structura interfeţei electrod-soluţie se poate modifica o dată cu modificarea potenţialului său, sau a compoziţiei soluţiei. Asemenea procese se numesc **procese nefaradice**.

Deşi sarcina electrică nu traversează interfaţa în aceste condiţii, totuşi pot apărea curenţi externi mici atunci cînd se modifică potenţialul, aria electrodului sau compoziţia soluţiei. Aceste tipuri de procese, faradice şi nefaradice, apar cînd au loc reacţii de electrod. Deşi procesele de electrod faradice sînt de interes primar în investigarea unor reacţii de electrod (exceptînd studiile referitoare la natura interfeţei electrod- soluţie) totuşi trebuiesc luate în consideraţie şi efectele proceselor nefaradice în utilizarea datelor electrochimice pentru a obţine informaţii despre transferul de sarcină şi reacţiile asociate.

1.2.5. Electrodul polarizat ideal

Un electrod la suprafaţa căruia nu apare un trasfer de sarcină de-a lungul interfaţei electrod-soluţie în afara operării potenţialului impus de o sursă externă de potenţial, se numeşte **electrod polarizat ideal** (EPI). Avînd în vedere că nici un electrod nu se comportă ca un EPI pe întregul domeniu de potenţiale disponibil într-o soluţie, unele sisteme electrod- soluţie în anumite domenii limitate de potenţial, pot fi abordate ca prezentînd o polarizabilitate ideală. De exemplu, electrodul de mercur, în contact cu o soluţie deaerată de clorură de potasiu, are o comportare asemănătoare unui EPI într-un domeniu de potenţiale mai mare decît 1,5V. La potenţiale suficient de pozitive, mercurul se poate oxida printr-o reacţie cu transfer de sarcină:

$$Hg + Cl^- \longrightarrow 1/2\ Hg_2Cl_2 + e \qquad (1.17)$$

(la aproximativ +0,250V faţă de ENH), şi la potenţiale foarte negative K^+ poate fi redus, conform reacţiei:

$$K^+ + Hg + e^- \longrightarrow K(Hg) \qquad (1.18)$$

(la potenţiale de aproximativ - 2,10V faţă de ENH).

În domeniul cuprins între potenţialele corespunzătoare acestor procese, nu apar alte reacţii cu transfer de sarcină. Totuşi, reducerea apei conform reacţiei

$$H_2O + e^- \longrightarrow 1/2\ H_2 \uparrow + HO^- \qquad (1.19)$$

termodinamic este posibilă în această regiune de potenţiale, dar decurge cu o viteză foarte mică pe o suprafaţă de mercur înainte de a se atinge potenţiale suficient de negative. Singurul curent care străbate interfaţa electrod-soluţie în acest domeniu de potenţiale este acela datorat reacţiilor cu transfer de sarcină

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ale urmelor de impurități (de exemplu, ioni metalici, oxigen dizolvat și specii organice), iar în sisteme pure acest curent este destul de mic (practic nul).

1.2.6. Capacitatea și sarcina unui electrod. Stratul dublu electric

Întrucît sarcina electrică nu poate traversa interfața electrod- soluție la electrodul polarizat ideal, comportarea acestei interfețe este analogă unui condensator. Se știe că un condensator este un element liniar de circuit în curent continuu, reprezentat schematic în figura 1.10.a, compus din două plăci (armături) metalice separate printr-un material dielectric, a cărui comportare este guvernată de ecuația (1.20)

$$C=\frac{Q}{U} \qquad (1.20)$$

în care: Q este sarcina acumulată pe condensator (în coulombi, C), U este diferența de potențial aplicată (în volți, V), C este capacitatea (în farazi,F).

Cînd se aplică o diferență de potențial unui condensator, pe armăturile condensatorului se va acumula o sarcină electrică Q pînă cînd aceasta satisface relația (1.20). Pe durata acestui proces de încărcare va trece un curent prin circuitul exterior, numit **curent de încărcare sau curent capacitiv**.

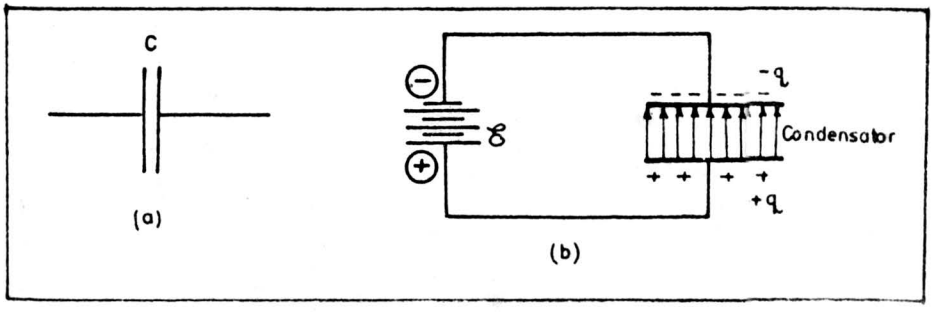


Figura 1.10. - (a) Simbolul condensatorului ca element liniar de circuit; (b) încărcarea unui condensator atunci cînd este conectat la o sursă de curent continuu.

Sarcina electrică de pe condensator constă dintr-un exces de electroni pe una dintre plăci și un deficit de electroni pe cealaltă placă (figura 1.10.b.). De exemplu, dacă o baterie cu E=2V se plasează în serie cu un condensator de 10 μF, va trece prin circuit un curent (a cărui mărime depinde de rezistența din circuit) pînă cînd se vor acumula 20 μC pe plăcile condensatorului.

Pornind de la modelul încărcării acestui condensator, s-a demonstrat că interfața electrod-soluție se comportă ca un condensator și se poate elabora un model al regiunii interfaciale cumva asemănător.

Astfel, la un potențial dat aplicat unui electrod metalic, va exista o sarcină pe electrodul metalic, q^M și o sarcină q^s în soluție (figura 1.11).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

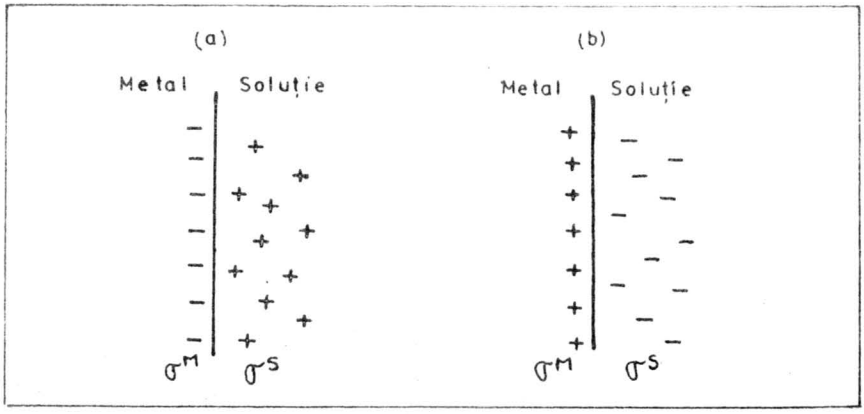


Figura 1.11. - Interfața metal-soluție ca un condensator cu o sarcină pe metal q^M: (a) negativă și (b) pozitivă.

Indiferent dacă sarcina pe metal este negativă sau pozitivă în raport cu soluția, lucru care depinde de potențialul aplicat electrodului de-a lungul interfeței și de compoziția soluției, oricum, $q^M = -q^s$ (de notat că într-un aranjament experimental real, trebuiesc considerați doi electrozi metalici, deci două interfețe, aici ne concentrăm atenția asupra uneia dintre acestea și o ignorăm pe celalată). Sarcina pe metal, q^M, reprezintă un exces sau un deficit de electroni, și constă dintr- un strat foarte subțire (< 0,1 A) pe suprafața metalică.

Sarcina în soluție q^s este formată dintr-un exces fie de cationi, fie de anioni în vecinătatea suprafeței electrodului.

Sarcinile q^M și respectiv q^s se împart la mărimea ariei electrodului și astfel se exprimă ca densitate de sarcină, $\sigma^M = q^M/A$, exprimată de obicei în μ C/cm^2. Totalitatea speciilor încărcate și a dipolilor orientați, existenți la interfața electrod-soluție poartă denumirea de **strat dublu electric** (deși structura lui seamănă foarte vag cu două straturi încărcate electric, după cum se va vedea în continuare). La un anumit potențial dat, interfața electrod-soluție este caracterizată de o capacitate a stratului dublu electric, C_d, tipică, cu valori cuprinse între 10 și 40 μ F/cm^2; de notat, oricum că spre deosebire de condensatorul real, a cărui capacitate este independentă de diferența de potențial aplicată între armăturile condensatorului, C_d, este adesea o funcție de potențial.

Partea din soluție a stratului dublu electric se consideră a fi formată din cîteva "straturi". Stratul cel mai apropiat de electrod, stratul intern, conține moleculele solventului și uneori și alte specii chimice (ioni sau molecule), care se spune că sînt **adsorbite specific** pe suprafața electrodului (figura 1.12). Acest strat intern este denumit **strat compact**, **strat Helmholtz** sau **Stern**, iar locul geometric al centrilor electrici ai ionilor adsorbiți specific se numește **plan Helmholtz interior** (PHI), care se află la o distanță x_1. Densitatea de sarcină totală a ionilor adsorbiți specific în acest strat intern este σ^i. Stratul următor este alcătuit din ioni solvatați care se pot apropia numai pînă la o distanță x_2 de suprafața electrodului. Locul geometric al centrilor electrici ai acestor ioni solvatați poartă denumirea de **plan Helmholtz exterior** (PHE).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

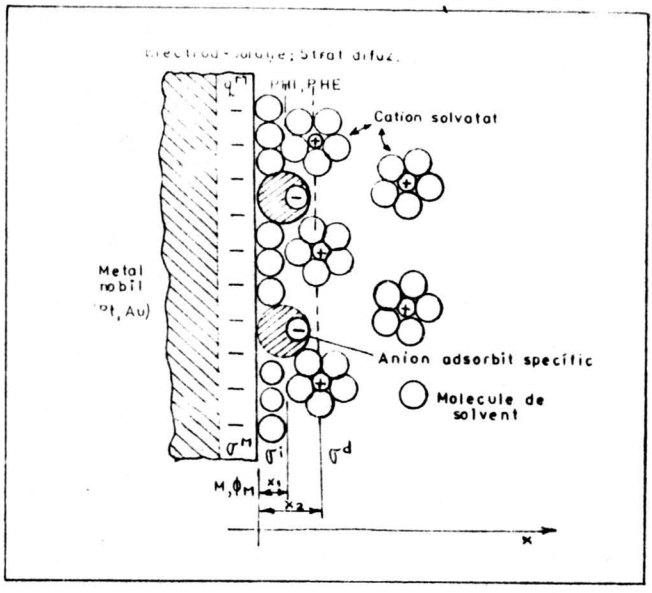


Figura 1.12. - Modelul propus pentru regiunea stratului dublu electric de la interfaţa electrod-soluţie.

Interacţia ionilor solvataţi cu metalul încărcat implică doar forţe electrostatice la distanţă mare, astfel încît interfaţa lor este esenţial independentă de proprietăţile chimice ale ionilor. Se spune că aceşti ioni sînt **adsorbiţi nespecific**. Datorită agitaţiei termice în soluţie, ionii adsorbiţi nespecific sînt distribuiţi într-o regiune tridimensională, numită **strat de difuzie**, care se extinde de la PHE în masa soluţiei. Excesul de densitate de sarcină în stratul de difuzie este σ^d, astfel încît excesul total al densităţii de sarcină pe partea dinspre soluţie a stratului dublu electric, σ^e, este dată de expresia:

$$\sigma^e = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \qquad (1.21)$$

Grosimea stratului de difuzie depinde de concentraţia ionică totală din soluţie; pentru concentraţii mai mari decît 10^{-2} mol.L^{-1}, grosimea acestuia este mai mică decît 300 A. Profilul potenţialului de-a lungul regiunii stratului dublu este prezentat în figura 1.13.

Structura stratului dublu electric poate afecta vitezele proceselor de electrod. Se consideră drept **specie electroactivă**, acea specie chimică care nu este adsorbită specific. Aceste specii se pot apropia de electrod la PHE, şi potenţialul total atins de ele este mai mic decît potenţialul dintre electod şi soluţie cu o cantitate $\varphi_2 - \varphi_s$, care este căderea de potenţial de-a latul stratului de difuzie. De exemplu, în soluţie de NaF 0,1 mol.L^{-1}, $\varphi_2 - \varphi_s$, este de $\varepsilon = -0{,}550V$ faţă de ESC, dar poate căpăta valori mai mari la potenţiale mai pozitive sau mai negative. Uneori efectele stratului dublu electric pot fi neglijate atunci cînd nu se iau în considerare cineticile reacţiilor de electrod, alteori trebuiesc luate în considerare. De obicei nu se poate neglija existenţa capacităţii stratului dublu electric sau prezenţa unui curent de încărcare în experimentele electrochimice. Desigur, pe parcursul reacţiilor de electrod, care implică concentraţii foarte mici ale speciilor electroactive, curentul de sarcină poate fi mult mai mare decît curentul faradaic pentru reacţia de oxidare sau de reducere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

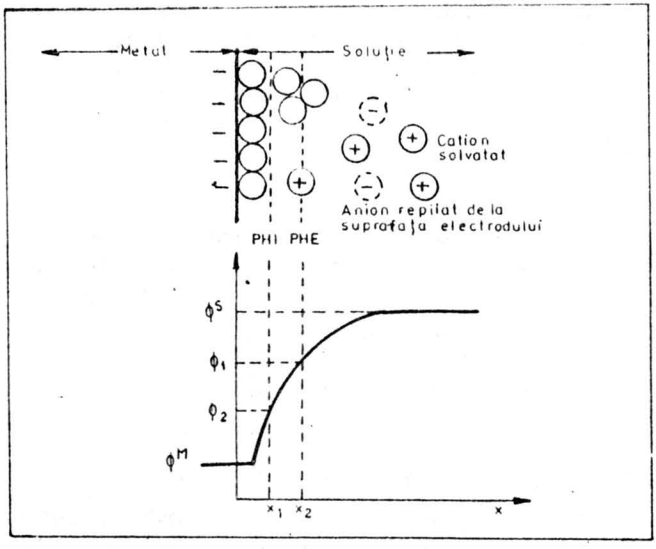


Figura 1.13. - Profilul potențialului (Φ) de-a lungul regiunii stratului dublu electric.

1.3. Noțiuni de termodinamică electrochimică

1.3.1. Energia liberă și tensiunea de celulă

Pe durata funcționării unei celule electrochimice pe electrozii acesteia se formează sau se neutralizează ioni (sau se modifică sarcina lor). La aceste procese cu transfer de electroni se aplică legea lui Faraday (pentru fiecare echivalent-gram transformat se consumă sau se eliberează un Faraday de electricitate). Valoarea lucrului mecanic maxim produs pe durata funcționării celulei electrochimice depinde de tensiunea celulei în starea de echilibru. Variația energiei libere Gibbs, ΔG, pentru o reacție chimică este o măsură a lucrului mecanic termodinamic consumat pentru ca reacția să se producă. Variația energiei libere pentru o reacție chimică dintr-o celulă electrochimică este legată de tensiunea de echilibru a celulei prin ecuația:

$$\Delta G_{cel} = -zF\varepsilon_{cel} \qquad (1.22)$$

Prin convenție termodinamică, reacția din celula electrochimică este spontană atunci cînd ε_{cel} este pozitivă și ΔG_{cel} este negativă. Dacă ε_{cel} este negativă și ΔG_{cel} este pozitivă, reacția nu este spontană, așa cum s-a arătat mai sus și decurge bine în direcție inversă. Celula se află la **echilibru** atunci cînd ε_{cel} și ΔG_{cel} sînt nule.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Variaţia energiei libere a unei reacţii electrochimice şi tensiunea unei celule electrochimice pot fi considerate ca **variaţie a energiei libere standard**, ΔG^0_{cel} şi respectiv **tensiune standard a celulei**, ε^0_{cel} cînd toţi reactanţii şi produşii de reacţie sînt în starea standard, adică atunci cînd sînt definiţi printr-o activitate egală cu unitatea. Variaţia energiei libere standard este legată de tensiunea standard a celulei prin relaţia:

$$\Delta G^0_{cel} = -zF\varepsilon^0_{cel} \qquad (1.23)$$

Dacă se consideră o reacţie chimică generală care provine din însumarea reacţiilor redox ce se produc în două semicelule redox, precum urmează:

$$aA + ze^- \rightleftharpoons cC \qquad (1.24)$$

$$bB \rightleftharpoons ze^- + dD \qquad (1.25)$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (1.26)$$

Variaţia energiei libere pentru reacţia totală, descrisă de ecuaţia (1.26), poate fi legată de variaţia energiei libere standard prin intermediul izotermei de reacţie a lui Van't Hoff:

$$\Delta G_{cel} = \Delta G^0_{cel} + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \qquad (1.27)$$

unde a este activitatea constituientului implicat în reacţia din celulă, R este constanta universală a gazelor, iar T este temperatura absolută. Substituind în ecuaţia (1.27) pe ΔG_{cel} şi ΔG^0_{cel} din ecuaţiile (1.22) şi (1.23), şi împărţind cu produsul zF, rezultă **ecuaţia lui Nernst**:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \qquad (1.28)$$

care este una din cele mai importante ecuaţii din chimia electroanalitică. Această expresie generală poate fi convertită într-o formă utilizată în mod obişnuit a ecuaţiei lui Nernst, la temperatura camerei (25° C), trecînd de la logaritmii naturali la logaritmi zecimali şi înlocuind valorile constantelor obişnuite (R=8,314 $j.mol^{-1}.K^{-1}$, T=298°K şi F=96485 $C.mol^{-1}$), astfel:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{cel} - \frac{0,05916}{z} \log \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \qquad (1.29)$$

Ecuaţia lui Nernest dă posibilitatea să se folosească tensiunea de celulă standard în vederea calculării tensiunii celulei pentru reactant şi produsul de reacţie cînd activităţile lor sînt diferite de cele ale stării standard. Activităţile speciilor ionice sau moleculare solubile trebuie să fie exprimate în $mol.L^{-1}$ Activitatea pentru solvent şi un solid pur este considerată egală cu unitatea; activitatea unui gaz este considerată ca fiind egală cu presiunea parţială a gazului, în atmosfere. Figura 1.14 (ordonata din stînga) arată că tensiunea unei celule electrochimice, la 25° C, este influenţată de către raportul activităţilor, exprimat în termeni logaritmici. Cînd activităţile iau asemenea valori încît termenul logaritmic devine zero, tensiunea celulei devine egală cu tensiunea sa standard, ε^0_{cel} Dacă termenul logaritmic creşte, tensiunea celulei devine mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

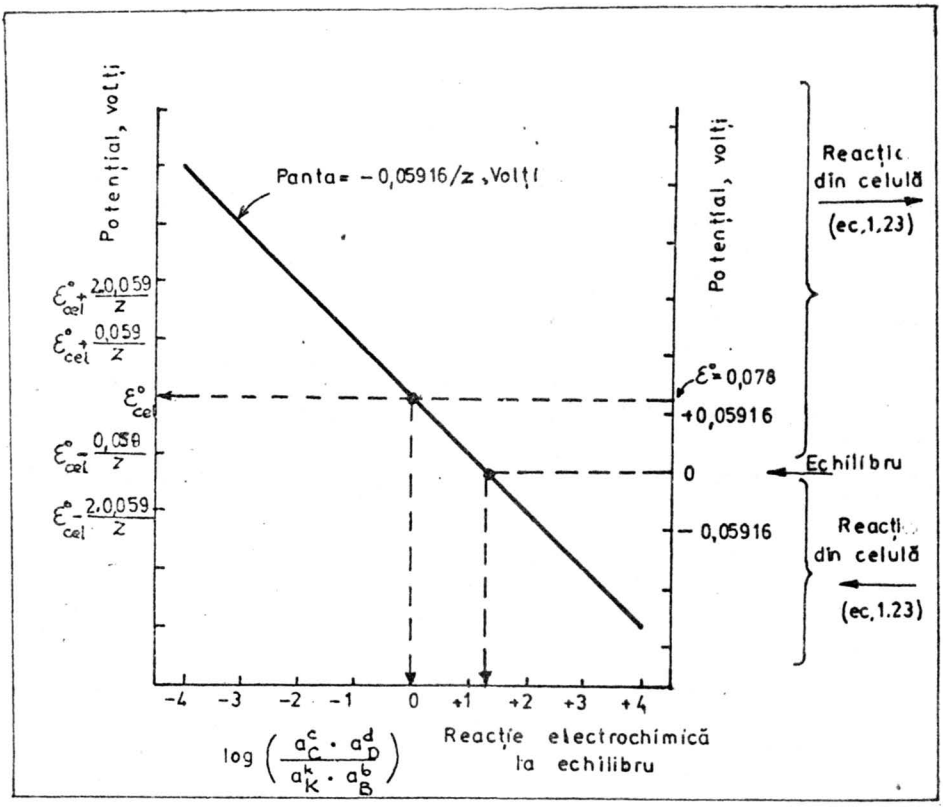


Figura 1.14. - Reprezentarea grafică a ecuației lui Nernst scrisă prin ecuația (1.29). Ordonata din stînga: cazul general; ordonata din dreapta: celula cu $\varepsilon^0 = 0{,}078V$ și z=1 (vezi exemplul 3, pagina 74).

negativă, și evident, cînd termenul logaritmic scade, tensiunea celulei crește. Panta dreptei din reprezentarea grafică, - 0,05916 /z volți, este determinată de stoechiometria reacției redox.

1.3.2. Tensiunea formală de celulă

Deoarece chimiștii analiști sînt în general mai interesați în măsurarea concentrației analitului decît a activității acestuia, se utilizează expresia activității în termeni de concentrație, C, și coeficientul de activitate γ, astfel:

$$a = \gamma \cdot C \qquad \textbf{(1.30)}$$

care substituită în ecuația (1.29), conduce la:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{0}_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \right) - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right) \qquad \textbf{(1.31)}$$

Această expresie generală poate fi convertită într-o formă mai obișnuită a ecuației lui Nernst, combinînd termenul cu coeficienții de activitate și $\varepsilon^{\circ}_{cel}$, rezultă **tensiunea formală de celulă**, ε^{01}_{cel} și deci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{01}_{cel} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right) \qquad (1.32)$$

în care concentraţia se exprimă în mol.L^{-1} pentru speciile ionice sau moleculare solubile, egală cu unitatea pentru solvenţi şi compuşii solizi puri, iar presiunea parţială a gazelor se exprimă în atmosfere.

1.3.3. Constanta de echilibru

Aşa cum s-a menţionat anterior, într-o celulă electrochimică cu doi electrozi conectaţi, electroliza continuă pînă cînd toate reacţiile chimice ating starea de echilibru, energia liberă a celulei a fost consumată, astfel că $\Delta G_{cel} = 0$ şi $\varepsilon_{cel} = 0$, termenul logaritmic al activităţilor devine **constanta de echilibru** K pentru reacţie. În aceste condiţii ecuaţia (1.23) devine:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K \qquad (1.33)$$

Substituind pe ΔG^0 din ecuaţie (1.23), rezultă că:

$$\ln K = \frac{zF\varepsilon^0}{RT} \qquad (1.34)$$

Prin urmare, constanta de echilibru pentru o reacţie chimică poate fi calculată din ε^0_{cel} a unei celule electrochimice potrivite. În felul acesta se poate determina pe cale electrochimică şi constanta de disociere a electroliţilor slabi, în special a acizilor şi bazelor.

1.3.4. Calcularea tensiunii de celulă din potenţialele de semicelulă

O celulă electrochimică bazată în funcţionarea sa pe reacţia redox (1.26) constă din două semicelule cu reacţiile de semicelulă descrise de ecuaţiile (1.24) şi (1.25). Variaţia energiei libere a reacţiei (1.26) este egală cu suma algebrică a variaţiilor energiilor libere pentru reacţiile celor două semicelule, deci

$$\Delta G_{cel} = \Delta G_{AC} + \Delta G_{BD} \qquad (1.35)$$

Întrucît în tabele potenţialele redox standard ε^0 sînt tabelate în termenii unei reacţii de reducere, este convenabil să se exprime variaţia energiei pentru reacţia de oxidare în termenii unei reacţii de reducere ($-\Delta G_{BD}$), care este de semn opus. Utilizînd această convenţie, se vor exprima reacţiile de semicelulă prin reacţia (1.26), după cum urmează:

la catod: $aA + ze \rightleftharpoons cC \; ; \; \Delta G_{AC}$ (1.36)

la anod: $-(dD + ze \rightleftharpoons bB) \; ; \; -\Delta G_{DB}$ (1.37)

Total: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \; ; \; \Delta G_{cel}$ (1.38)

Substituind pe ΔG din ecuaţia (1.22) în ecuaţia (1.35) şi împărţind prin -zF, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{DB} \qquad (1.39)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece electrodul care este considerat drept anod este scris ca fiind semicelula din stînga din reprezentarea schematică cît şi simbolică a unei celule electrochimice, ecuaţia (1.39) poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} \qquad (1.40)$$

sau în termeni mai generali:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stinga} \qquad (1.41)$$

Ecuaţia (1.41) reprezintă convenţia stabilită de IUPAC pentru calcularea tensiunilor de celulă. În această convenţie semicelulele nu sînt identificate specific ca fiind anod sau catod. Aceasta este o convenţie avantajoasă prin aceea că identitatea corectă a anodului este în general necunoscută pînă ce rezultatul calculelor este cunoscut sau celula este constituită în realitate şi tensiunea sa este măsurată. Astfel, efectuînd calcularea ε_{cel} din $\varepsilon_{dreapta}$ dreapta şi ε_{stinga} pentru o reprezentare schematică sau simbolică a celulei, este în general mai puţin probabil să se facă confuzie decît dacă se lucrează cu ε_{anod} şi ε_{catod} care pot fi recunoscute după ce rezultatele calculelor sînt cunoscute.

Tensiunea unei celule este uşor de calculat printr-un prim calcul al potenţialului fiecărei semicelule, ambele scrise în termenii unor reacţii de reducere. De exemplu, expresiile corespunzătoare pentru $\varepsilon_{dreapta}$ şi ε_{stinga} pentru cazul general considerat în reacţiile (1.36)- (1.38), vor fi:

$$\varepsilon_{dreapta} = \varepsilon^0_{A,C} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_C^c}{a_A^a} \right), \qquad (1.42)$$

$$\varepsilon_{stinga} = \varepsilon^0_{D,B} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_B^b}{a_D^d} \right), \qquad (1.43)$$

unde: ε^0 este potenţialul standard de electrod pentru fiecare semicelulă. Din moment ce $\varepsilon_{dreapta}$ şi ε_{stinga} sînt calculate, ecuaţia (1.41) este aplicabilă pentru calcularea tensiunii de celulă (ecuaţia 1.28).

1.3.5. Căderea ohmică pe celulă

Tensiunea unei celule electrochimice atunci cînd se produce procesul de electroliză este diminuată de rezistenţa opusă de celulă la trecerea curentului electric (la transportul sarcinii electrice între cei doi electrozi prin soluţie). Electrolitul din celulă opune rezistenţă mişcării ionilor la producerea procesului de electroliză în celulă. Tensiunea mai mică este legată de rezistenţa soluţiei din celulă şi de mărimea intensităţii curentului ce străbate celula, conform legii lui Ohm:

$$\varepsilon_{iR} = iR \qquad (1.44)$$

unde: ε_{iR} este căderea de tensiune iR pe celulă şi R este rezistenţa celulei. În aceste condiţii, ecuaţia pentru ε_{cel} poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stinga} - iR \qquad (1.45)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.4. Cinetica reacțiilor de electrod

Reducerea și oxidarea unei specii chimice la suprafața unui electrod, sînt însoțite de un transfer de electroni eterogen, deci reacția este eterogenă. Această reacție este considerată eterogenă deoarece transferul de electroni se produce la interfața dintre electrod și soluție (contact solid- lichid). Prin contrast, o reacție omogenă cu transfer de electroni implică soluții de reactanți (fază omogenă) asemenea reacției redox ce se produce între Ce^{4+} și Fe^{2+}.

O **caracteristică importantă** a reacțiilor eterogene cu transfer de electroni este **relația dintre potențialul aplicat electrodului** și viteza **reacției de electrod, care determină intensitatea curentului de electroliză**. În cele ce urmează se va încerca să se găsească această relație, discutînd procesele de electrod numai din punctul de vedere al transferului efectiv al sarcinii electrice la interfața electrod-soluție, fie ignorînd fenomenele transportului de masă între suprafața electrodului și interiorul soluției, fie considerînd că viteza acestui transport este infinit de mare, deci că aceasta s-ar produce practic instantaneu.

1.4.1. Relația între intensitatea curentului de electroliză și constanta de viteză eterogenă

Se va considera, în continuare, o reacție cu transfer de electoni care se produce la suprafața unui electrod imersat într-o soluție care conține concentrații egale de Ox și Red, notate C^0_{ox} și C^0_{Red}:

$$Ox + ze \underset{k_{b,h}}{\overset{k_{f,h}}{\rightleftharpoons}} Red \qquad (1.46)$$

Așa cum se poate observa schematic și din figura 1.4., această reacție redox se produce la interfața dintre un electrod solid care furnizează sau acceptă electronii și soluția în care speciile chimice, care constituie cuplul redox (1.46) sînt dizolvate. Este important să se înțeleagă faptul că speciile Ox și Red pot fi la suprafața electrodului sau în interiorul soluției la cîțiva Å de acesta în vederea participării la reacția redox de pe suprafața electrodului. Oricare Ox sau Red care se află la o anumită distanță de suprafața electrodului va fi transportat la suprafața electrodului înainte ca acesta să poată suferii reacția (acest concept al reacției la suprafața electrodului și transportul către electrod se vor dovedi importante în discutarea tehnicilor voltametrice).

Discuția din această secțiune se bazează pe presupunerea că concentrațiile speciilor Ox și Red sînt omogene în toată masa soluției și, în consecință, nu sînt alterate de reacția redox ce se produce pe suprafața electrodului. Cu toate acestea, pentru a accentua natura reacției de la suprafața electrodului și a pregăti discuția ulterioară a tehnicilor electroanalitice în care concentrațiile sînt neomogene, vor fi utilizate notațiile C^s_{ox} și C^s_{red}, spre a desemna concentrațiile la suprafața electrodului ale speciilor Ox și Red.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuația (1.46) a fost astfel exprimată încît viteza reacției directe, aceasta fiind reacția de reducere a speciei Ox la Red, să fie dependentă de constanta de viteză eterogenă, k_{fh}, și de concentrația oxidantului la suprafața electrodului, C^0_{ox},

$$\text{viteza reacției directe} = v_f = k_{f,h}\, C^s_{ox}\,, \qquad (1.47)$$

(forward)

în timp ce viteza reacției inverse, care este oxidarea speciei Red la Ox, este dependentă de constanta de viteză eterogenă a reacției inverse, k_{fh}, și de concentrația speciei Red, C^s_{Red},

$$\text{viteza reacției directe} = v_f = k_{f,h}\, C^s_{ox}\,, \qquad (1.48)$$

(forward)

Dacă reacția directă este dominantă, adică $v_f > v_b$, atunci viteza de formare a speciei Red din specia Ox, este diferența între viteza reacției directe și a reacției inverse, și este egală cu viteza de diminuare a speciei Ox, adică:

$$\frac{dv_{Red}}{dt} = -\frac{dv_{ox}}{dt} = v_f - v_b = v_{neta} = k_{f,h}\, C^s_{ox} - k_{b,h}\, C^s_{Red}\,, \qquad (1.49)$$

unde: v_{neta} = viteza netă de reacție; v_{Red}; v_{ox} = numărul de moli de Red și respectiv de Ox; dv/dt = viteza de conversie per unitatea de suprafață; $C^s_{ox,Red}$ = concentrația speciei electroactive la suprafața electrodului; k_h = constanta de viteză eterogenă ($cm.s^{-1}$)

Este important de precizat faptul că în electrochimie viteza de conversie a Ox în Red și invers, depinde de aria suprafeței electrodului. În consecință, trebuie să se exprime viteza de conversie în termenii: mol de material convertit per unitatea de timp, deci $mol.cm^{-2}.s^{-1}$. Ca atare, C_s se exprimă în $mol.cm^{-3}$ și nu în $mol.L^{-1}$, iar k_h în unități de $cm.s^{-1}$. Din cele de mai sus rezultă că o reacție electrochimică se desfășoară într-un sistem eterogen în care : (a) suprafața electrodului reprezintă dimensiunea caracteristică a sistemului; (b) viteza reacției electrochimice depinde de concentrația reactantului în imediata vecinătate a electrodului, C^s, care, în general, este diferită de concentrația reactantului în masa soluției, C^0.

Viteza netă de conversie a Ox în Red determină **curentul electric** care este măsurat la electrod (curentul electrolitic). Pentru a scoate în evidență semnificația cinetică a curentului electrolitic este necesar să se dovedească relația dintre acesta și viteza de reacție.

Pentru aceasta se va nota cu Q cantitatea de electricitate care traversează celula electrochimică. Sarcina electrică care traversează celula electrochimică într-un anumit interval de timp poate fi obținută prin integrarea intensității curentului pe acest interval de timp:

$$Q = \int_0^t i\, dt\,, \qquad (1.50)$$

unitatea de măsură pentru sarcina electrică fiind coulombul, C.

În chimia electroanalitică este adesea important să se exprime cantitatea de electricitate ce traversează o celulă electrochimică în funcție de cantitatea de material care a suferit electroliza.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Legea lui Faraday prevede că:

$$Q = \nu z F \tag{1.51}$$

unde: **F este constanta lui Faraday (96485 C.mol⁻¹); ν este numărul de moli care au suferit procesul de electroliză, iar z este numărul de electroni implicaţi în reacţia de electrod (z poat fi considerat un parametru dimensional care defineşte stoechiometria electronică a reacţiei). Diferenţiind ecuaţiile (1.50) şi (1.51), rezultă expresia:**

$$i = \frac{dQ}{dt} = zF\frac{d\nu}{dt} = zFv\ , \tag{1.52}$$

care scoate în evidenţă relaţia directă între viteza cu care cantitatea de electricitate este transportată prin interfaţa electrod-soluţie (dQ/dt) şi cît de repede se realizează transformarea chimică la această interfaţă ($d\nu/dt$).

Viteza de conversie a speciei Ox în Red determină intensitatea curentului care este măsurat la electrod, exprimată de relaţia (1.52). Pe de altă parte, intensitatea la suprafaţa unui electrod de arie A, va fi:

$$i = zFA\frac{dv_{ox}}{dt} = -zFA\frac{dv_{Red}}{dt}\ , \tag{1.53}$$

unde: **A este aria suprafeţei electrodului, exprimată în cm^3. Combinînd ecuaţiile (1.49) şi (1.53), rezultă expresia care descrie intensitatea curentului la un electrod prin intermediul constantelor de viteză eterogenă directă şi inversă:**

$$i = zFA\,(v_f - v_b) = zFA\,(k_{f,h}\,C^s_{ox} - k_{b,h}\,C^s_{Red}) \tag{1.54}$$

De notat că atunci cînd $k_{f,h}C^s_{ox} = k_{b,h}C^s_{Red}$, intensitatea curentului este zero şi sistemul electrochimic se află la echilibru. Atunci cînd $k_{f,h}C^s_{ox} > k_{b,h}C^s_{Red}$,intensitatea curentului obţinut este negativă (curent anodic, i_a) lucru care dovedeşte că predomină viteza reacţiei de oxidare a Red la Ox. Pentru reacţia redox reversibilă considerată (1.46), aceste consideraţii pot fi reprezentate schematic prin intermediul figurii 1.15 şi al ecuaţiilor care urmează.

Astfel,

la catod (-): $Ox + ze \longrightarrow Red;$

$$i_c = +\,zFAv_c \tag{1.55}$$

la anod (+): $Ox \longrightarrow Red - ze$

$$i_a = -\,zFAv_a \tag{1.56}$$

iar intensitatea curentului total schimbat la suprafaţa electrodului va fi:

$$i = i_c + i_a = zFA\,(v_c - v_a) \tag{1.57}$$

La echilibru, $i = 0$, iar $i_c = -\,i_a = i_0$, i_0 fiind curentul de schimb.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

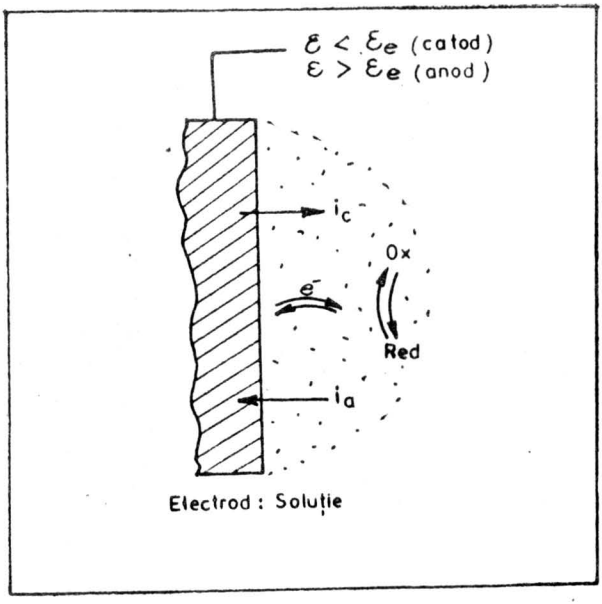


Figura 1.15. - Reprezentarea schematică a curenților catodic, i_c și anodic, i_a, schimbați la suprafața unui electrod.

1.4.2. Dependența constantelor de viteză eterogenă de potențialul de electrod

O cheie a descifrării cineticii unei reacții de electrod o constituie dependența constantelor de viteză eterogenă, k_{fh} și k_{bh} de potențialul electrodului. Acest fenomen poate fi înțeles luînd în considerare variația energiei libere care însoțește o reacție cu transfer de electroni eterogenă. În acest sens, în figura 1.15 se prezintă curbele de variație a energiei libere în funcție de coordonata de reacție, pentru o reacție redox în două situații. Prima situație (figura 1.16.a) reprezintă starea de echilibru electrochimic între speciile Ox și Red. Curbele O și R reprezintă curbele de variație a energiei potențiale pentru speciile Ox și respectiv Red. Pentru ca specia Ox să reacționeze cu un electron pentru a forma specia Red, este necear ca energia sa liberă să depășească **bariera energiei libere de activare** ΔG_f^* , care reprezintă energia liberă necesară pentru a converti un mol de reactant la starea activată a reacției. Pentru reacția inversă, care este aceea de conversie a speciei Red în Ox, trebuie depășită bariera energiei libere de activare, ΔG_b^* . La echilibru, $\Delta G_f^* = \Delta G_b^*$, așa cum se observă și în figura 1.16.a, și posibilitatea de transfer a electronului este aceeași în fiecare direcție, presupunînd că $C^s_{ox} = C^s_{Red}$. În consecință, $i_c \neq i_a = 0$, și deci practic un curent net nu este observat. Deși nu se observă un curent net de electroliză, este important să se cunoască că reacția directă (forward) și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

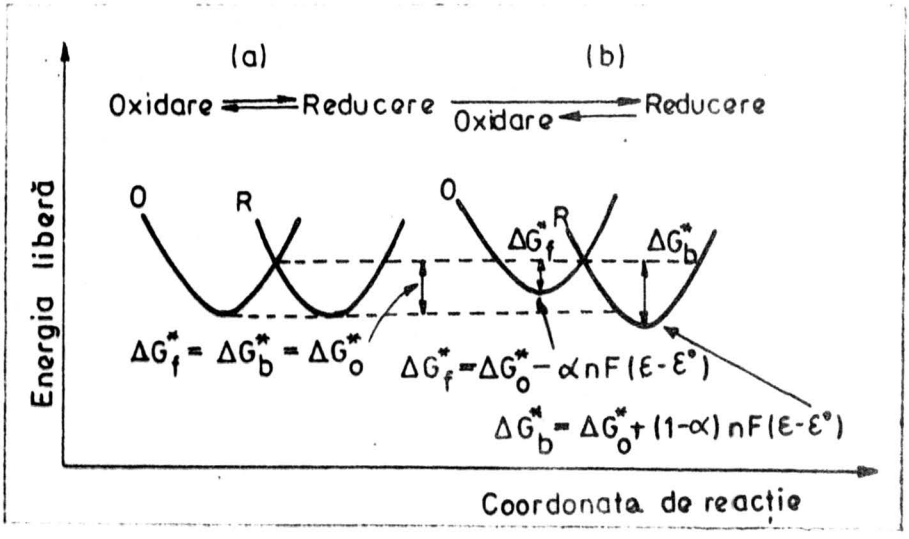


Figura 1.16. - Diagrama energiei libere în funcție de coordonata de reacție pentru o reacție cu transfer de electroni: (a) echilibru; (b) reducere netă.

inversă (backward) se produc, dar cu viteze identice. **Curentul de schimb**, i_0, este o măsură a schimbului de electroni care se produce la echilibru, unde $i_0 = i_c = -i_a$. Vitezele reacțiilor directă și inversă sînt determinate de mărimea barierei de energie liberă de activare în proporție de exp $(-\Delta G^*/RT)$. Astfel, intensitatea curentului va crește cînd ΔG^* scade.

Aplicarea unui potențial electrodului modifică constantele de viteză eterogenă prin modificarea energiei electronului din electrod. Modificarea potențialului electrodului către valori negative conduce la creșterea energiei electronului, crește astfel k_{fh} și scade k_{bh}. Un potențial pozitiv produce un efect invers. De fapt, aplicarea unui potențial extern electrodului modifică ΔG_f^* și ΔG_b^* prin deplasarea curbelor energiei potențiale. Presupunem că potențialul este fixat la o valoare care este mai negativă decît potențialul de echilibru ε°. Această aplicare a unui potențial extern negativ schimbă coordonatele de reacție (figura 1.16.b) la o barieră de energie ΔG_f^* mai mică pentru conversia Ox în Red și crește bariera ΔG_b^* pentru reacția inversă.

Dacă mărimea modificării potențialului este $\varepsilon - \varepsilon_e$ energia liberă a sistemului este modificată cu cantitatea $-zF(\varepsilon - \varepsilon_e)$. În parte, această modificare a energiei rezultate se regăsește în descreșterea barierei energiei libere de activare pentru reacția de reducere (reacția directă):

$$\Delta G_f^* = \Delta G_0^* - \alpha zF(\varepsilon - \varepsilon_e) \qquad (1.58)$$

cît și în creșterea barierei energiei libere de activare pentru reacția de oxidare (reacția inversă):

$$\Delta G_b^* = \Delta G_0^* + (1-\alpha) zF(\varepsilon - \varepsilon_e) \qquad (1.59)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, se poate observa că bariera energiei libere de activare pentru reacţiile directă şi inversă conţin un **termen electrochimic**, $\alpha z F(\varepsilon - \varepsilon_e)$ respectiv $(1-\alpha)zF(\varepsilon - \varepsilon_e)$, care poate fi variat prin simpla aplicare a unui potenţial ε, electrodului, diferit de potenţialul de echilibru ε_e. Mărimea α poartă denumirea de **coeficient al transferului de sarcină** şi reprezintă fracţia din energia electrică care acţionează în sensul scăderii înălţimii barierei energiei libere de activare pentru reacţie directă, iar $1-\alpha$ reprezintă fracţia din energia electrică care acţionează în sensul creşterii înălţimii barierei pentru reacţia inversă. Pe de altă parte, coeficientul transferului de sarcină α reprezintă şi o măsură a barierei de energie. O barieră de energie simetrică trebuie să aibe pante egale dar opuse ale curbelor energiei potenţiale la punctul de intersecţie şi α trebuie să fie 0,5. Valorile lui α pentru sisteme reale, tipice sînt cuprinse între 0,3 şi 0,7.

Efectul modificării potenţialului aplicat electrodului asupra vitezei transferului de sarcină, respectiv asupra constantelor de viteză, poate fi exprimat în termenii unor ecuaţii de forma Arrherius:

$$k_{fh} = k^{\circ} \exp(-\alpha z F(\varepsilon - \varepsilon^{0})/RT) \qquad (1.60)$$

şi

$$k_{bh} = k^{\circ} \exp((1-\alpha) z F(\varepsilon - \varepsilon^{0})/RT) \qquad (1.61)$$

unde: k^0 este constanta de viteză standard, care reprezintă de fapt k_{fh} şi k_{bh} la ε^0 cînd acestea sînt egale. Ecuaţiile (1.60) şi (1.61) arată clar relaţia dintre potenţialul aplicat electrodului şi vitezele reacţiilor cu transfer de electroni ce se produc la interfaţa electrod-soluţie.

Din cele de mai sus rezultă că potenţialul aplicat electrodului de lucru, respectiv diferenţa de potenţial aplicată între electrodul de lucru şi electrodul de referinţă al unei celule electrolitice cauzează producerea electrolizei, deci funcţionează drept semnal de excitare. Deoarece potenţialul semicelulei ce constituie electrodul de referinţă este constant, potenţialul semicelulei ce constituie electrodul de lucru este forţat să preia valoarea potenţialului aplicat în raport cu semicelula electrod de referinţă.

O bună înţelegere a tehnicilor voltametrice se bazează pe cunoaşterea relaţiilor dintre potenţialul aplicat unui electrod şi concentraţia speciilor electroactive de la suprafaţa electrodului. Considerînd un electrod metalic, asemenea unei plăcuţe de formă pătrată din platină, care este imersat într-o soluţie ce conţine concentraţii egale din speciile electroactive Ox şi Red. Specia Ox poate fi redusă la Red şi Red poate fi oxidat la Ox prin intermediul următoarei reacţii electrochimice reversibile (o reacţie reversibilă este o reacţie care decurge în ambele sensuri):

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red \qquad (1.62)$$

Ecuaţia fundamentală care leagă potenţialul aplicat electrodului indicator ε şi concentraţiile speciilor electroactive Ox şi Red de la suprafaţa electrodului este ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0}_{Ox,Red} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^{s}_{Red}}{C^{s}_{ox}}\right) \qquad (1.63)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde: C^s_{ox} este concentraţia speciei Ox la suprafaţa electrodului, iar C^s_{Red} este concentraţia speciei Red la suprafaţa aceluiaşi electrod.

Aşa cum s-a arătat anterior, celula electrochimică oferă o tensiune care reflectă raportul concentraţiilor la suprafaţa electrodului, C^s_{Red}/C^s_{Ox}. Dacă printr-o anumită modalitate externă, potenţialul electrodului este forţat la o valoare diferită de cea de echilibru, atunci raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} trebuie să se modifice la noua valoare dictată de ecuaţia lui Nernest. De exemplu, dacă potenţialul este modificat la o valoare mai negativă, raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} trebuie să devină mai mare (să crească). Sistemul electrochimic considerat realizează aceasta prin convertirea unei cantităţi corespunzătoare de oxidant în reducător prin reducere electrochimică, aşa cum arată ecuaţia (1.60). Pe de altă parte, dacă potenţialul este modificat către o valoare mai pozitivă, raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} trebuie să devină mai mic. Aceasta se realizează prin convertirea unei cantităţi potrivite de Red în Ox la suprafaţa electrodului. Figura 1.17 ilustrează modul în care se modifică raportul C^s_{Red}/C^s_{Ox} cînd este modificat potenţialul ε la 25°C. De notat că concentraţia la suprafaţa electrodului poate fi modificată esenţial în Ox ($C^s_{Red}/C^s_{Ox} = 1/1000$) prin modificarea lui către valori suficient de pozitive faţă de ε^0, sau esenţial în Red ($C^s_{Red}/C^s_{Ox} = 1000/1$) prin modificarea lui ε la valori suficient de negative faţă de ε^0. Această modificare de 10^6 ori a raportului concentraţiilor speciilor electroactive C^s_{Red} şi C^s_{Ox} la suprafaţa electrodului este realizată doar printr-o modificare de 354mV a potenţialului electrodului de lucru,

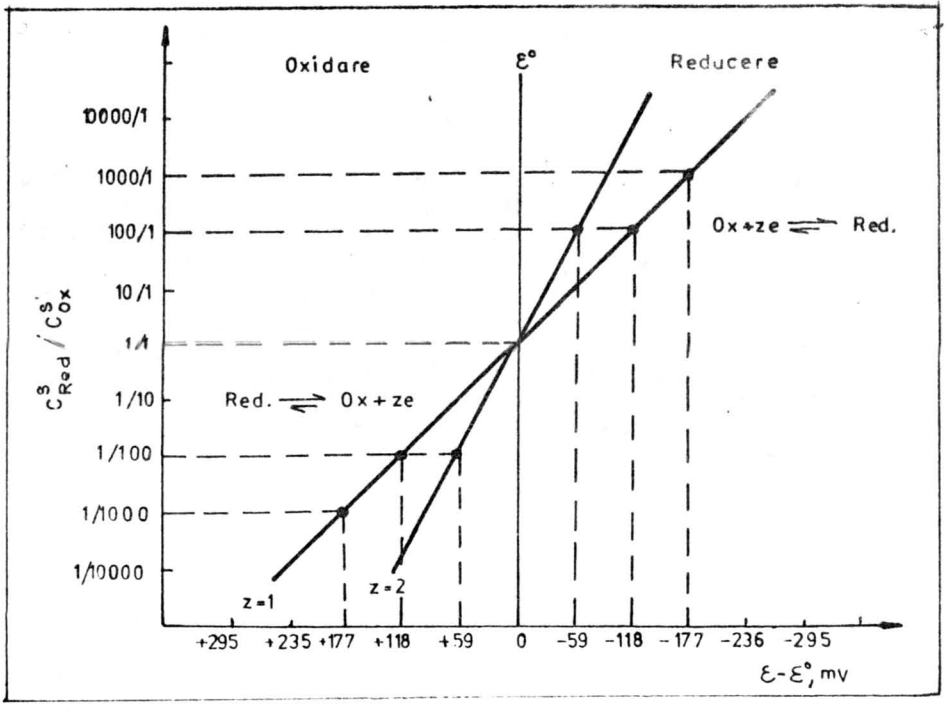


Figura 1.17. - Relaţia între potenţialul aplicat electrodului de lucru ε şi raportul C^s_{Red} / C^s_{Ox}, aşa cum reiese din ecuaţia lui Nernst, (1.60), pentru z=1 şi z=2 la 25°C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru un cuplu redox care schimbă z=1 electroni. Făcînd pe $\varepsilon = \varepsilon_e$ se forţează ca concentraţiile Ox şi Red la suprafaţa electrodului să devină egale, adică $(C^s_{Red}/C^s_{Ox}) = 1/1$.

1.4.3. Relaţia între intensitatea curentului de electroliză şi potenţial

Pe fondul celor stabilite anterior, este posibil acum să se obţină relaţia între intensitatea curentului şi potenţial. Luînd în considerare ecuaţia (1.57) se poate observa că intensitatea curentului net de electroliză este suma algebrică dintre intensitatea curentului catodic şi intensitatea curentului anodic, unde:

$$i_c = zFAC^s_{ox} \cdot k_{fh} \qquad (1.64)$$

şi

$$i_a = - zFAC^s_{Red} \cdot k_{bh} \qquad (1.65)$$

Aceşti curenţi individuali pot fi legaţi de potenţialul electrodului prin substituirea în dependenţa de potenţial a constantelor de viteză k_{fh} şi k_{bh} din ecuaţiile (1.58) şi (1.59) obţinîndu-se:

$$i_c = zFAC^s_{ox}k^o \exp(-\alpha zF(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT) \qquad (1.66)$$

şi

$$i_a = -zFAC^o_{Red}k^o \exp((1-\alpha)zF(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT) \qquad (1.67)$$

Comportarea curenţilor i_a şi i_c ca funcţii de potenţialul ε aplicat electrodului de lucru, descrise de cele două ecuaţii de mai sus este prezentată prin curbele întrerupte din figura 1.18. De notat că i_c creşte cu creşterea potenţialului ε către valori mai negative, în timp ce i_a creşte cu creşterea potenţialului către valori mai pozitive. La un anumit potenţial, curentul net de electroliză, i, este suma algebrică a doi curenţi opuşi. Combinînd ecuaţiile (1.66) şi (1.67), rezultă:

$$i = i_c + i_a = zFAk^o(C^s_{ox}\exp(-\alpha zF(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT)) -$$
$$- C^o_{Red}((1-\alpha)zF(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT)) \qquad (1.68)$$

care este o ecuaţie fundamentală care leagă intensitatea curentului de potenţial prin intermediul constantei de viteză eterogenă standard k^0.

Curentul net ca o funcţie de potenţial este prezentat în figura 1.18. De notat că reacţia redox totală poate fi făcută să continue în sens direct prin impunerea unui potenţial cu valoare suficient de negativă, ori în sens invers prin impunerea unui potenţial cu o valoare suficient de pozitivă. Dacă potenţialul este modificat mai mult în fiecare din cele două direcţii, curentul continuă să crească dacă energia liberă pentru reacţia dominantă este mare şi mai favorabilă.

Valoarea constantei de viteză standard, k, şi ale curentului de schimb, i_o, sînt o măsură a abilităţii sistemelor electrochimice redox de a transfera o sarcină electrică la interfaţă. Valorile lui k cuprinse în domeniul de la 1 la 50 $cm.s^{-1}$, corespund **reacţiilor foarte rapide**, iar cele de ordinul $10^{-9} cm.s^{-1}$ corespund reacţiilor foarte lente. Domeniul de valori corespunzător lui i_o este de la cîţiva picoamperi per cm^2 pînă la cel al miliamperilor per cm^2. Cineticile rapide

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

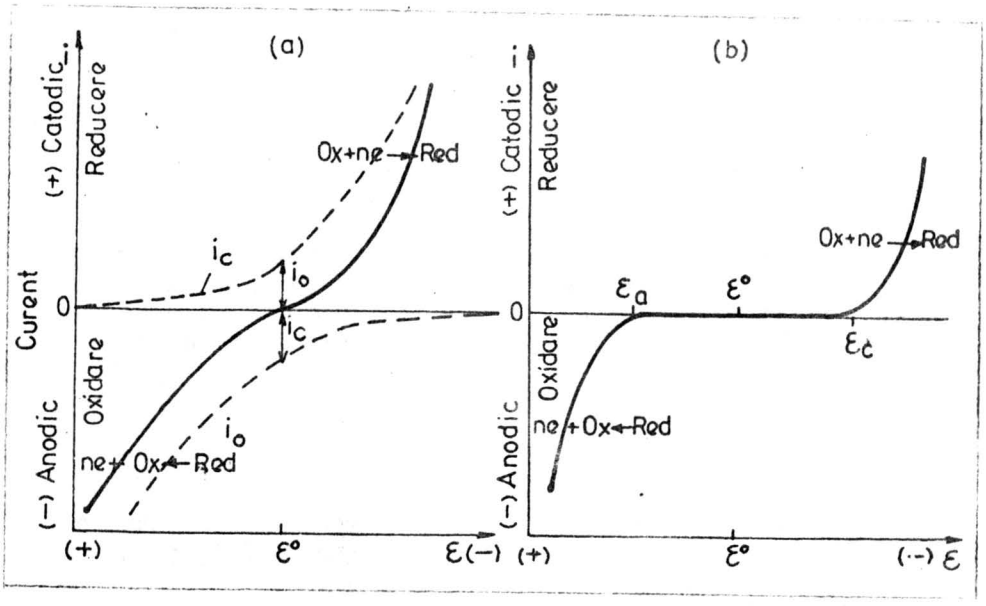


Figura 1.18. - Reprezentarea grafică a relațiilor intensitate-potențial pentru un proces de electrod: (a) cazul unui sistem ireversibil (lent) și (b) cazul unui sistem reversibil (rapid).

sînt asociate în general cu reacții redox foarte simple care implică numai modificarea solvatării, în timp ce cineticile lente sînt asociate în general cu reacții care implică modificări structurale majore sau reacții care decurg în mai multe etape.

Sistemele redox care sînt caracterizate de reacții eterogene cu transfer de electroni rapide sînt denumite **sisteme electrochimice reversibile**, în timp ce sistemele caracterizate de reacții lente sînt denumite **sisteme electrochimice ireversibile** și/sau **cvasireversibile**.

Revenind la figura 1.18 în care se prezintă dependența intensității curentului de electroliză de potențialul aplicat electrodului, pot fi observate două cazuri limită: (a) cazul sistemelor electrochimice ireversibile și (b) cazul sistemelor reversibile. Pe reprezentarea grafică corespunzătoare unui sistem ireversibil, pe axa potențialelor (abcisa) pot fi delimitate trei regiuni, și anume:

- în domeniul de potențiale cuprins între ε_a și ε_c, curentul de electroliză este practic nul, lucru care dovedește că viteza reacției de oxidare, respectiv cea a reacției de reducere sînt infinit mici, practic nule;
- la potențiale mai negative decît ε_c, intensitatea curentului de electroliză devine măsurabilă și crește pe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

măsură ce potențialul aplicat electrodului este mai diferit de ε_c, deci viteza reacției reducere crește în timp ce viteza reacției de oxidare este practic nulă;
- dimpotrivă, la valori mai pozitive decît ε_a, intensitatea curentului începe să crească semnificativ și deci viteza reacției de oxidare, pe măsură ce potențialul aplicat electrodului este mai diferit de ε^0.

Pentru un asemenea sistem se poate observa că pe axa potențialelor nu există nici un domeniu de valori ale acestora la care reacția de oxidare să decurgă simultan cu reacția de reducere. Într-un asemenea sistem, pentru a reduce Ox cu o viteză notabilă, este necesar să se impună electrodului un potențial mai negativ (catodic) decît potențialul de echilibru ε_e. De asemenea, pentru a oxida Red cu o viteză notabilă este necesar să se impună electrodului un potențial net superior (pozitiv) potențialului de echilibru. Diferența dintre potențialul de echilibru și potențialul impus care să asigure o reducere sau o oxidare cu viteză semnificativă, $\varepsilon_e - \varepsilon_c$ și respectiv $\varepsilon_a - \varepsilon^0$, se numește **supratensiune**, notată cu η. **În cazul sistemelor lente, supratensiunea are deci o valoare importantă.**

Dacă pentru valori ale potențialului impus (ε_c sau ε_a) apropiate de valoarea potențialului de echilibru ε_e reacția de oxidare și reacția de reducere dau ambele viteze notabile, curba intensitate-potențial are forma din figura 1.18.b și este caracteristică unui **sistem rapid**.

Dacă se consideră un potențial oarecare, diferit de potențialul de echilibru, de exemplu ε_1, reducerea Ox are loc cu viteză finită, intensitatea curentului i_1 fiind o măsură a acesteia, dar în același timp, oxidarea Red se face tot cu o viteză finită, proporțională cu $-i_2$. Aceiași remarcă se poate face pentru orice potențial, mai mic sau mai mare decît potențialul de echilibru. Ținînd seama de cele de mai sus, se poate trasa curba care reprezintă variația intensității globale, $i=|i_1|+|i_2|$, în funcție de potențialele aplicate (curba punctată). Potențialului de echilibru, ε_e îi corespunde un curent total nul ($i=0$). Acesta este de fapt potențialul pe care-l ia un electrod inatacabil izolat, introdus în soluție. La acest potențial concentrațiile de Ox și de Red nu se schimbă deoarece vitezele de oxidare și de reducere sînt egale. Spre deosebire de sistemele lente, la sistemele rapide punctul de pe diagramă care marchează potențialul de echilibru ε_e este ușor de localizat. Pentru a efectua o reducere a Ox sau oxidare a Red cu viteze notabile, este suficient să se impune electrodului un potențial numai cu puțin mai mare sau mai mic decît potențialul de echilibru ε_e. **Supratensiunea este deci foarte mică în cazul sistemelor rapide**, în comparație cu sistemele lente. Oxidarea sau reducerea, în cazul sistemelor rapide, se poate deci efectua în condiții apropiate de reversibilitate, așa cum se poate observa și în figura 1.18.b. Dimpotrivă, în cazul sistemelor lente, oxidarea sau reducerea se efectuează în condiții de **ireversibilitate.** Din această cauză, se obișnuiește adesea să se denumească sistemele rapide și **sisteme reversibile**, iar sistemele lente și **sisteme ireversibile**.

Curbele intensitate-potențial pot caracteriza în consecință natura reacțiilor electrochimice care au loc pe electrod. Cu cît vitezele reacțiilor de oxidare și de reducere, respectiv constantele de viteză eterogene, sînt mai mari, cu atît curba intensității curentului net de electroliză (curba întreruptă) va tinde mai mult către o verticală de abcisă ε_e. În acest caz, atît oxidarea cît și reducerea se pot realiza cu viteze foarte mari (intensități ale curentului foarte mari), impunînd potențiale foarte apropiate de potențialul de echilibru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca o concluzie care se impune a fi scoasă în evidenţă este aceea **că viteza reacţiei electrochimice care se produce pe suprafaţa unui electrod, controlează şi deci limitează intensitatea curentului de electroliză.**

Aşa cum s-a arătat anterior, la echilibru, curentul net de electroliză este nul deoarece $i_c = -i_a$. În aceste condiţii, ecuaţia (1.68) se reduce la:

$$C^s_{Ox} \exp\left(-\alpha z F (\varepsilon - \varepsilon_e)/RT\right) = \\ = C^s_{Red} \exp\left(zF(\varepsilon - \varepsilon_e)(1-\alpha)/RT\right) \qquad (1.69)$$

sau

$$\frac{C^s_{Red}}{C^s_{Ox}} = -\exp\left(zF(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT\right) \qquad (1.70)$$

din care, prin logaritmare rezultă familiara ecuaţie a lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_e - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^s_{Red}}{C^s_{Ox}}\right) \qquad (1.71)$$

Deci, ecuaţiile cinetice în condiţii de echilibru conduc la ecuaţia lui Nernst care a fost obţinută anterior pe cale termodinamică. Ecuaţia lui Nernst obţinută din considerente cinetice poate fi înţeleasă numai în cazul unui proces de electrod. Este de asemenea necesar de accentuat că ecuaţia lui Nernst poate fi utilizată şi este strict valabilă numai la echilibru (atunci cînd curentul net i=0).

În cele ce urmează se va arăta că numai tehnicile electroanalitice moderne pot opera la potenţiale altele decît potenţialul de echilibru. În asemenea cazuri, ecuaţia lui Nernst poate fi utilizată numai dacă constanta de viteză este suficient de mare, ceea ce presupune că sistemul redox este reversibil, cînd echilibrul este stabilit rapid la suprafaţa electrodului.

1.4.4. Reacţii chimice cuplate

Reacţiile eterogene cu transfer de electroni sînt adesea însoţite de reacţii chimice care nu implică transfer de electroni cu electrodul. Aceste reacţii însoţitoare sînt denumite **reacţii chimice cuplate** deoarece sînt cuplate cu reacţia primară de electrod, în sensul că reactanţii sau produşii reacţiei de electrod pot reacţiona chimic cu alte specii din soluţie.

Totalitatea secvenţelor de reacţie la un electrod poartă denumirea de **mecanism al reacţiei de electrod**. Un mecanism al reacţiei de electrod este denumit printr-un acrorim care descrie secvenţa de reacţie, unde prin convenţie, cu E se notează o reacţie cu transfer de electroni, iar prin C reacţia chimică. Cele mai reprezentative mecanisme ale unor reacţii de electrod sînt prezentate schematic în figura 1.19, iar în continuare vor fi discutate şi exemplificate asemenea mecanisme.

(a) **Mecanism de reacţie CE** (reacţia chimică precede reacţia electrochimică)

$$Y \rightleftharpoons Ox \qquad (1.72)$$

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red \qquad (1.73)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

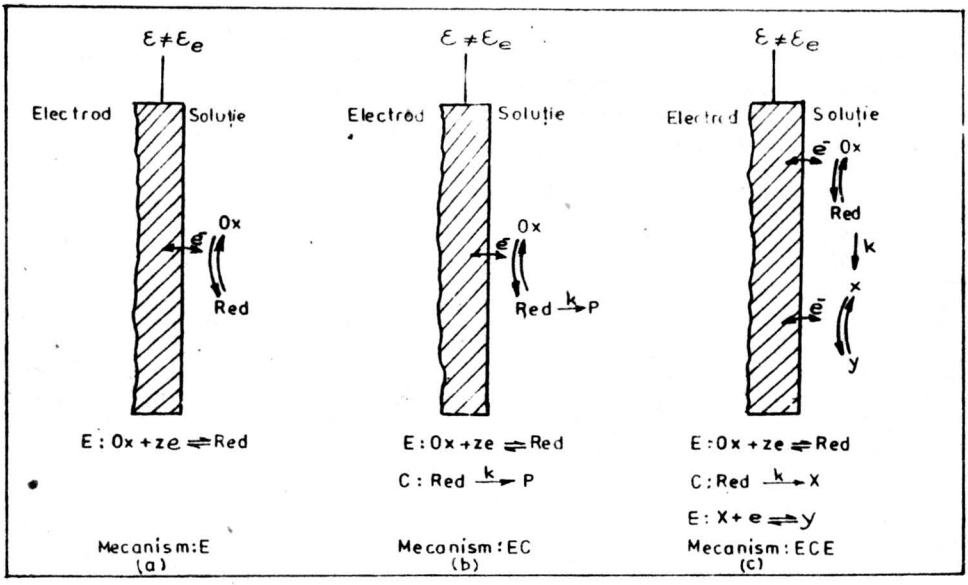


Figura 1.19. - Reprezentarea schematică a mecanismului unei reacții de electrod. (a) reacție electrochimică simplă cu transferul eterogen la interfața electrod-soluție; (b) mecanism EC; (c) mecanism ECE; C-chimic; E-electrochimic.

Aici specia electroactivă Ox este generată printr-o reacție chimică care precede transferul de electroni la suprafața electrodului. Un exemplu de asemenea mecanism îl constituie reducerea formaldehidei pe mercur în soluții apoase. Formaldehida există ca o formă hidratată nereductibilă, $H_2C(OH)_2$, în echilibru cu forma reductibilă $H_2C{=}O$:

$$H_2C(OH)_2 \rightleftharpoons H_2C{=}O + H_2O \qquad (1.74)$$

Constanta echilibrului (1.74) favorizează forma hidratată. Astfel, reacția (1.74) precede reducerea $H_2C{=}O$, și în anumite condiții intensitatea curentului va fi guvernată de cinetica acestei reacții, urmînd ca acest curent să fie denumit **curent cinetic**. Alte exemple ale acestui caz implică reducerea unor acizi slabi și a anionilor bază conjugată, reducerea aldozelor și reducerea unor complecși metalici.

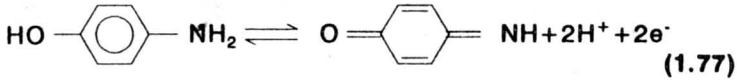
(b) **Mecanism de reacție EC** (reacție chimică urmează reacției electrochimice

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red \qquad (1.75)$$

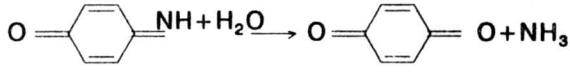
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Red \rightleftharpoons X \qquad (1.76)$$

În acest caz produsul reacției de electrod, Red, reacționează (de exemplu, cu solventul) spre a produce o specie care este neelectroactivă la potențialele la care se produce reducerea speciei Ox. Un exemplu în acest sens îl constituie schema de oxidare a paraminofenului (PAP) pe un electrod de platină în soluții apoase acide:



(1.77)



(1.78)

unde specia QI (qinonimină) formată inițial printr-un transfer de electroni, este urmată de reacția de hidroliză ce conduce la benzoqinonă (BQ), care nici nu se reduce, nici nu se oxidează la aceste potențiale

(c) **Reacții catalitice** (EC')

$$Ox + ze^- \rightleftharpoons Red \qquad (1.79)$$

$$Red + Z \longrightarrow Ox + Y \qquad (1.80)$$

Un tip special de mecanism de reacție EC implică reacția produsului reacției electrochimice cu o specie neelectroactivă Z, în soluție, în vederea regenerării speciei Ox. Dacă specia Z este prezentă într-un exces mare în comparație cu Ox, atunci ecuația (1.80) reprezintă o pseudoreacție de ordinul întîi. Un exemplu al acestui caz îl reprezintă reducerea Ti(IV) în prezența unei substanțe (de exemplu, NH_2OH sau ClO^-_3), care poate oxida Ti(III):

$$ClO^-_3 \ , \ NH_2OH$$

$$Ti\ (IV) + e \longrightarrow Ti\ (III) \qquad (1.81)$$

(d) **Mecanism de reacție ECE**

$$Ox_1 + z_1e \rightleftharpoons Red_1 \qquad \varepsilon^0_1 \qquad (1.82)$$

$$Red_1 \xrightarrow{+Z} Ox_2 \qquad (1.83)$$

$$Ox_2 + z_2e \rightleftharpoons Red_2 \qquad \varepsilon^0_2 \qquad (1.84)$$

Cînd produsul reacției chimice care urmează este o specie electroactivă la potențialele reacției cu transfer de electroni (1.82), o a doua reacție cu transfer de electroni poate avea loc. Un exemplu al acestui caz îl constituie reducerea unui compus halonitriloaromatic într-un mediu aprotic (de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exemplu, în amoniac lichid sau N,N-dimetieformamidă) cînd reacţia care se produce este următoarea:

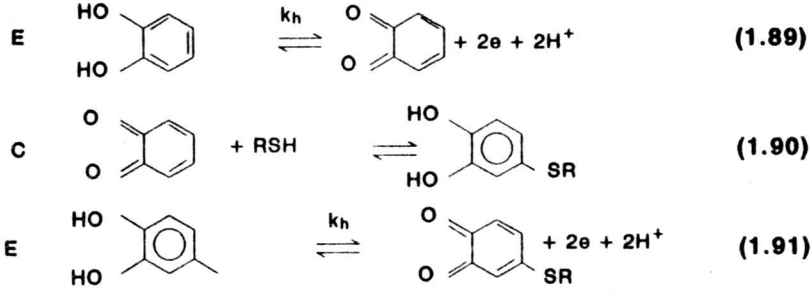
$$X\ C_6H_4NO_2 + e \rightleftharpoons XC_6H_4NO^-_2 \qquad (1.85)$$

$$X\ C_6H_4NO^-_2 \longrightarrow X^- + {}^{\cdot}C_6H_4NO_2 \qquad (1.86)$$

$${}^{\cdot}C_6H_4NO_2 + e \rightleftharpoons :C_6H_4NO_2 \qquad (1.87)$$

$$:C_6H_4NO_2 + H^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2 \qquad (1.88)$$

Un alt exemplu caracteristic acestui caz îl constituie oxidarea catecholului în prezenţa tiolului:



În general, o reacţie chimică cuplată perturbatoare poate afecta parametrul măsurat al reacţiei directe (de exemplu, curentul limită sau curentul de pic în voltametrie), potenţialele caracteristice ale reacţiei directe (ε_{v2} *sau* ε_p) şi parametrii reacţiei inverse (i_{pa} / i_{pc}).

În concluzie, noţiunile de termodinamică electrochimică şi de cinetica reacţiilor de electrod introduse, vor să dovedească legătura dintre intensitatea curentului, i, şi potenţialul aplicat electrodului de lucru, ca **semnal de excitare**, prin intermediul constantelor de viteză eterogenă, luînd în considerare doar fenomenele legate de transferul sarcinilor electrice la interfaţa electrod-soluţie, fără a se lua în consideraţie transportul de masă în celula electrolitică. Trebuie totuşi reamintit că viteza reacţiei electrochimice care se produce la interfaţa electrod-soluţie controlează şi deci limitează intensitatea curentului de electroliză.

1.5. Transportul de masă în celula electrochimică

Reacţia de electrod din celula electrochimică, prin natura ei, este un proces interfacial. Reducerea sau oxidarea electrochimică a unui ion sau molecule se produce la interfaţa electrod-soluţie. O moleculă (sau un ion) dizolvată într-o celulă electrochimică, trebuie să fie transportată la suprafaţa electrodului sau în imediata apropiere a suprafeţei electrodului, pentru a se produce evenimentul electrochimic. În consecinţă, transportul ionilor sau moleculelor din regiunile fazei soluţiei la suprafaţa electrodului este un aspect important al multor tehnici electrochimice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deplasarea unui material dintr-un loc în altul într-o soluţie este denumită în general drept **transport de masă** sau **transfer de masă**. În general, pentru transportul de masă în cadrul tehnicilor electrochimice, trei mecanisme joacă un rol important: **mişcarea hidrodinamică** (convecţia), **difuzia** şi **migrarea**.

Mişcarea hidrodinamică. Transportul hidrodinamic de masă implică transportul speciei chimice dizolvate prin mişcarea relativă a soluţiei sau a electrodului unul faţă de altul. Modalităţile cele mai obişnuite de implementare a transportului hidrodinamic de masă includ agitarea mecanică a soluţiei, rotirea electrodului sau curgerea soluţiei peste un electrod plasat într-un tub prin care soluţia este pompată cu un anumit debit. Tehnicile electroanalitice care se bazează pe această modalitate de transport de masă sînt denumite uneori drept **tehnici hidrodinamice**.

Mişcarea hidrodinamică este o modalitate de transport de masă care se realizează cu viteză mare în toată masa soluţiei din celula electrochimică.

Migrarea, reprezintă al doilea tip de transport de masă care se poate produce într-o celulă electrochimică. Migrarea reprezintă mişcarea particulelor încărcate electric sub influenţa unui cîmp electric exterior creat între electrozi. De exemplu, un electrod încărcat electric pozitiv şi imersat într-o soluţie, va atrage o specie încărcată negativ, dar respinge speciile solute încărcate pozitiv. În unele tehnici electroanalitice efectul migrării speciei analit este eliminat prin adăugarea în mare exces a unui electrolit indiferent, asemenea clorurii de potasiu. Acest electrolit suport creşte constanta dielectrică a mediului dar descreşte intensitatea cîmpului din apropierea suprafeţei electrodului. De fapt, interacţia electrostatică este manifestată asupra unui mare număr de ioni, astfel scăzînd efectul său asupra unui ion-analit individual la un nivel nesemnificativ. Electrolitul indiferent este **denumit suport**. Migrarea se realizează cu viteză mare în întreaga masă a soluţiei.

Difuzia este un proces al mişcării spaţiale a ionilor sau moleculelor, dat de mişcarea lor cinetică. Se va considera, pentru o bună înţelegere, situaţia ipotetică în care un impuls al moleculelor solvite cît şi a moleculelor solventului rezultă din ciocnirea întîmplătoare a moleculelor solvite, care este creat la momentul t=0 şi va fi anulat printr-un proces difuzional în care solutul va fi distribuit omogen în întreaga masă a solventului. Aici trebuie să fie avute în vedere două puncte de vedere. **Primul:** procesul de difuzie acţionează în vederea anulării gradientului de concentraţie prin transportul de masă al moleculelor dintr-o regiune cu concentraţie ridicată la o regiune cu concentraţie scăzută. Astfel, difuzia descreşte entropia unui sistem prin maximalizarea întîmplării cu care moleculele solvite sînt distribuite într-un element de volum. **Al doilea:** difuzia este un proces întîmplător.

Din cele de mai sus reiese că **motorul difuziei îl constituie agitaţia termică** şi în cazul difuziei, legile lui Fick, care îşi păstrează valabilitatea, se utilizează în formele generale:

$$J = - D \text{ grad } C \quad \text{(legea a I-a)} \qquad \textbf{(1.91)}$$

şi

$$\frac{\delta C}{\delta t} = - \text{ div } J = \text{div } (D \text{ grad } C), \quad \text{(legea a II-a)} \qquad \textbf{(1.92)}$$

unde J reprezintă vectorul densităţii curentului de masă sau fluxului (numărul de moli ce se transportă în unitatea de timp perpendicular pe o suprafaţă egală cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unitatea, mol.cm^{-2}.s^{-1}) iar C este concentraţia exprimată curent în mol.cm^{-3}. Pentru difuzia unidimensională, dacă x este direcţia de difuzie, relaţiile (1.91) şi (1.92) se particularizează după cum urmează:

$$J_{xl,t} = - D \frac{\delta C}{\delta x} \qquad (1.93)$$

şi

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \qquad (1.94)$$

unde: $(\delta C / \delta x)_{xl,t}$ este gradientul de concentraţie al speciei I, la distanţa x şi la timpul t. Ecuaţiile (1.93) şi (1.94) reprezintă formele diferenţiale ale legilor lui Fick.

O reprezentare grafică a distribuţiei concentraţiei în funcţie de distanţă (figura 1.20) este denumită **profil de concentraţie sau profil concentraţie-distanţă**. Profilul de concentraţie poate fi exprimat în termenii unei funcţii generale de forma:

$$C_{x,t} = \frac{C_0}{(4 \pi D t)^{1/2}} \exp \left(- \frac{x^2}{4 D t} \right) \qquad (1.95)$$

care reprezintă de fapt forma integrală a legii a II-a a lui Fick şi reprezentată grafic este în fond o curbă de tip Gauss, şi în care:

- $C_{x,t}$ este concentraţia moleculelor solului la distanţa x şi la momentul t (mol.cm^{-3})
- C_0 este concentraţia moleculelor solutului la impulsul iniţial (mol.cm^{-3});
- x este distanţa de la centrul de impuls (cm);
- t este timpul (s);
- D este coeficientul de difuzie (cm^{2}s^{-1});

Ecuaţia (1.95) descrie mişcarea net întîmplătoare a moleculelor solutului de-a lungul axei x ca o funcţie de timp. Viteza cu care moleculele solutului se mişcă este definită prin coeficientul de difuzie D.

Deviaţia standard a populaţiei σ este o măsură a lărgimii distribuţiei moleculelor de solut şi este definită ca:

$$\sigma = \sqrt{2 D t} \qquad (1.96)$$

Conceptul de impuls generat moleculelor într-o regiune specifică a soluţiei cu împrăştierea ulterioară prin difuzie, va fi foarte utilizat în cadrul unor tehnici electroanalitice în care impulsul este generat prin electroliză la suprafaţa electrodului şi se produce difuzia în soluţie. Ecuaţia (1.96) este utilizată pentru estimarea distanţei la care moleculele vor fi difuzate.

Viteza cu care specia solut este transportată într-un anumit punct al soluţiei este un parametru utilizat în chimia electroanalitică.

Dacă se consideră planul care este definit de dreapta întreruptă din figura 1.20., numărul net al molilor de specie solut care traversează acest plan imaginar per unitatea de timp, este denumit flux, notat $J_{x,t}$. Fluxul reprezintă deci viteza transportului solutului dintr-o parte a planului în cealaltă. Fluxul la un anumit moment de timp este determinat de panta profilului concentraţie-distanţă la distanţa x de plan. Astfel, un profil concentraţie-distanţă abrupt presupune un flux foarte mare, în timp ce un profil orizontal, a cărui pantă este zero, presupune un flux zero. Această comportare este sensibil intuitivă deoarece trebuie să se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

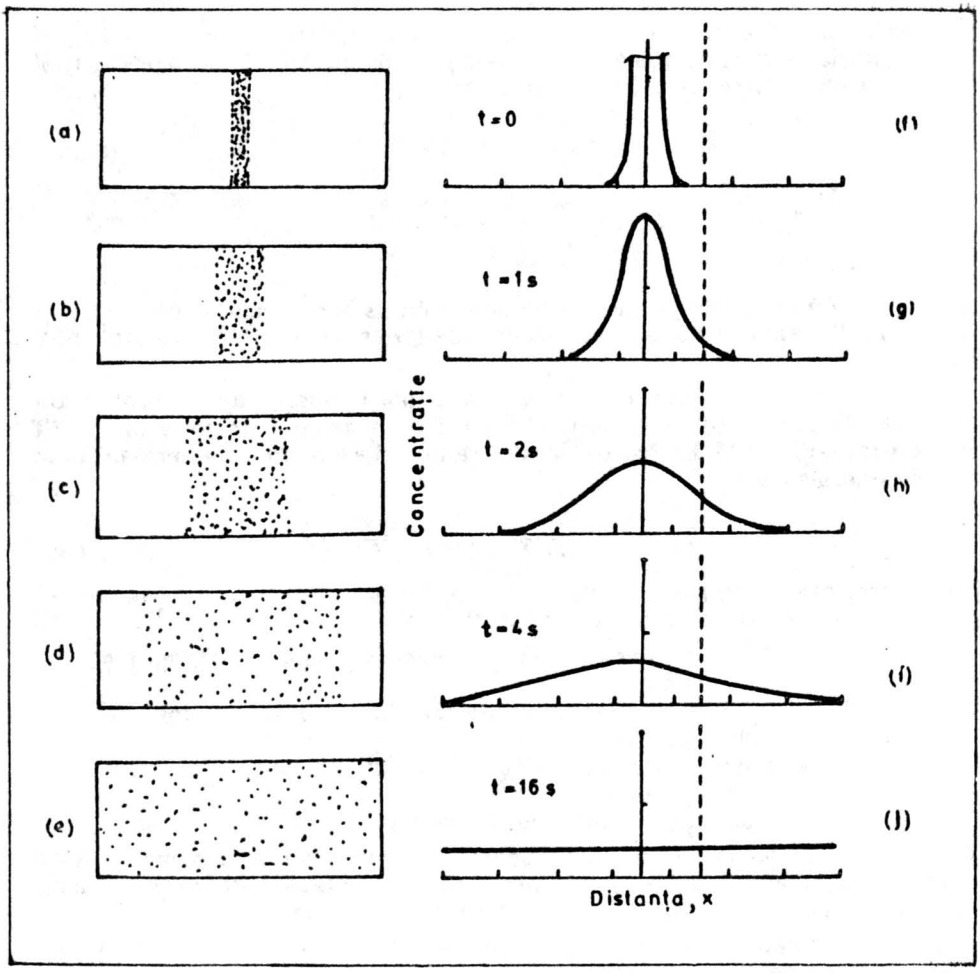


Figura 1.20. - Împrăştierea unui impuls al moleculelor la diferiţi timpi după creare. Profile concentraţie-distanţă.

creadă că transportul unui material dintr-un punct în altul se produce cu o viteză mare.

Relaţia dintre flux şi panta profilului concentraţie-distanţă a unui solut este dată de către prima lege a lui Fick. De notat că fluxul este direct proporţional cu coeficientul de difuzie D, care este o măsură a vitezei cu care moleculelle difuzează în soluţie. Deoarece o celulă electrochimică reală este un sistem tridimensional, fluxul este definit în termenii unui plan imaginar cu o secţiune tranversală cu aria de 1cm^2. Astfel, unitatea de flux este molul per cm^2, per secundă.

De asemenea, prima lege a lui Fick arată că fluxul printr-o secţiune considerată este proporţional cu gredientul de concentraţie în zona respectivă şi este orientat în sens invers gredientului de concentraţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În realitate, difuziunea este însoțită și de alte fenomene (reacții chimice) și pot avea loc acumulări sau dispariții de substanță. Aceste situații pot fi descrise de legea a II-a a lui Fick, lege care este utilizată în scopul descrierii distribuției concentrației speciei solut în timp și față de distanța de la electrod pentru condițiile definite de felul procesului implicat și este valabilă în absența oricăror alte fenomene care contribuie la variația concentrației speciei solut.

Fenomenul de difuzie la un electrod este influențat de o serie de factori geometrici, dintre care cel mai important ar fi forma electrodului. Se produce cu viteză mică și se manifestă într-un spațiu redus în jurul electrodului.

1.6. Dinamica unui sistem electrochimic

Așa cum s-a arătat anterior, **voltametria** reprezintă obținerea și interpretarea relațiilor (curbelor) intensitate- potențial pentru o celulă electrolitică. Pînă în prezent a fost dezvoltată o mare diversitate de tehnici voltametrice în care o diferență de potențial este aplicată celulei electrolitice și este măsurată intensitatea curentului care traversează celula, deci a curentului rezultat ca urmare a aplicării semnalului excitator. Deoarece potențialul aplicat unui electrod poate forța producerea unor modificări ale concentrațiilor speciilor electroactive la suprafața electrodului prin reducere sau oxidare electrochimică, voltametria este considerată drept o **tehnică activă**. În comparație cu aceasta, tehnicile potențiometrice la curent nul sînt denumite **pasive**, deoarece ele se bazează pe măsurarea tensiunii de echilibru a unei celule electrolitice, tensiune care este un răspuns simplu la activitatea unui analit din soluție.

Conceptul de bază al aplicării unei diferențe de potențial unei celule electrolitice și măsurarea intensității curentului rezultat din procesul de electroliză poate fi implementat în numeroase moduri. Trebuie precizat că în cazul realizării unei măsurări electrochimice în care potențialul de electrod este semnalul excitator, există o serie de alți parametrii care pot fi variați, ca de exemplu:

(1) Soluția din celula electrolitică se poate afla în mișcare sau staționară în raport cu electrodul de lucru. Tehnicile voltametrice hidrodinamice sînt acelea care implică convecția forțată a soluției;

(2) Poate fi variată forma undei de potențial aplicat electrodului de lucru;

(3) Poate fi variată secvența de timp a procesului de măsurare a intensității curentului în raport cu semnalul de excitare;

(4) Pot fi dezvoltate diverse geometrii constructive ale electrozilor sau ale celulelor.

Toți acești factori pot influența în mod hotărîtor forma răspunsului curent-timp. În consecință, numeroase tehnici voltametrice în care parametrii specifici măsurării diferă, au fost dezvoltate atît teoretic cît și experimental. Cu toate că semnalele de ieșire și aplicațiile acestor tehnici sînt destul de diversificate, toate acestea pot fi împărțite și clasificate pe baza comună a potențialului aplicat, ε , și a intensității curentului, i, măsurate, sau a unui parametru derivat de la i, asemenea sarcinii electrice Q.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin urmare, voltametria implică aplicarea unei tensiuni celulei electrolitice diferită de tensiunea de echilibru, transportul de masă la electrod (care se realizează cu o viteză finită) pentru electroliză şi măsurarea intensităţii curentului rezultat din procesul de electrod. Fiecare dintre aceste aspecte ale voltametriei vor fi luate în consideraţie individual în cele ce urmează.

1.6.1. Transportul de masă într-o celulă cu soluţie agitată şi profilele concentraţie-distanţă

Regimul staţionar de difuziune

Din secţiunea 1.3. rezultă aparent că concentraţiile speciilor electroactive la suprafaţa unui electrod de lucru pot fi modificate uşor prin simpla variere a diferenţei de potenţial aplicată celulei electrolitice. Cu toate acestea, soluţia care este suficient de depărtată de suprafaţa electrodului x>cca.0,1cm) este neafectată de aceste modificări, dacă electroliza nu se produce pentru un interval de timp suficient de lung, în care să se realizeze modificarea completă a compoziţiei celulei şi soluţia este agitată. Pentru a scoate în evidenţă acest lucru, se va considera o soluţie a unui oxidant, Ox, de concentraţie C°_{Ox}, introdusă într-o celulă de electroliză. Un generator de curent continuu permite să se aplice, începînd de la momentul t=0, un curent de intensitate i, constantă, care străbate celula de electroliză. Sensul curentului va fi astfel impus încît electrodul considerat să fie catod. Trecerea curentului va produce pe catod reacţia $Ox + ze \rightleftharpoons Red$, care va decurge cu o viteză proporţională cu intensitatea i. Această reacţie provoacă o diminuare a concentraţiei Ox la suprafaţa catodului. Între stratul de soluţie de la suprafaţa electrodului şi restul soluţiei ia naştere un gredient de concentrţie. În figura 1.21 se prezintă evoluţia concentraţiei Ox în soluţie, în funcţie de distanţa faţă de electrod, x, după ce curentul electric începe să străbată celula provocînd reducerea speciei Ox pe catod.

Dreapta paralelă cu axa abciselor reprezintă concentraţia iniţială a speciei Ox, C^{0}_{Ox}. În funcţie de timpul scurs de la începutul electrolizei (t=0), se constată o diminuare a concentraţiei ca urmare a procesului de electroliză. Procesul de difuzie, datorat gredientului de concentraţie astfel creat face ca această diminuare să se propage progresiv către interiorul soluţiei. Se poate observa că pentru valori finite ale timpului scurs de la începutul electrolizei, la o anumită distanţă de electrod concentraţia speciei electroactive Ox devine egală cu concentraţia sa iniţială C^{0}_{Ox}.

Pentru a avea o imagine mai completă a fenomenelor care se petrec în vecinătatea suprafeţei electrodului în timpul electrolizei, în figura 1.22 se reprezintă variaţia concentraţiei speciei Ox la suprafaţa electrodului în timpul electrolizei în funcţie de timp,atunci cînd:

- interfaţa electrod-soluţie este străbătută de un curent de intensitate i_1 la o concentraţie iniţială C^{0}_{Ox} (curba punctată);
- interfaţa electrod-soluţie este străbătută de un curent de intensitate i_1 (ca în primul caz), dar la o concentraţie $C^{01}_{Ox} > C^{0}_{Ox}$ (curba plină);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

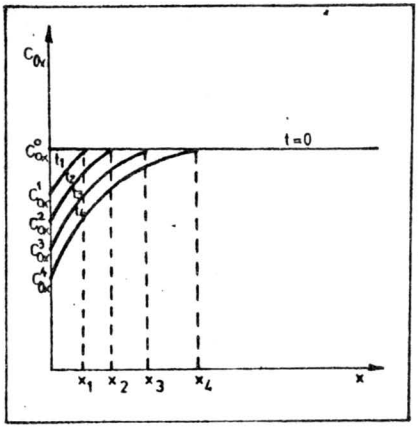


Figura 1.21. - Variaţia concentraţiei speciei electroactive în funcţie de distanţa faţă de electrod pentru diferite valori ale timpului de electroliză.

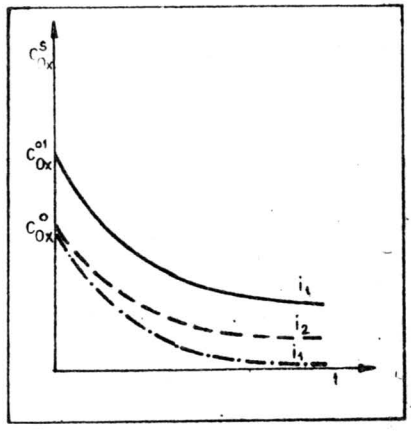


Figura 1.22. - Variaţia concentraţiei speciei electroactive pe suprafaţa electrodului în funcţie de timp pentru diferite valori ale intensităţii curentului (i) şi ale concentraţiei iniţiale C^{o}_{Ox}.

– interfaţa electrod-soluţie este străbătută de un curent de intensitate i_2 ($I_2 > I_1$) la aceeaşi concentraţie C^{0}_{Ox} (curba întreruptă).

Figura 1.22 scoate în evidenţă faptul că parametrii care determină concentraţia Ox la suprafaţa catodului sînt: timpul de electroliză (t), intensitatea (i) a curentului de electroliză şi concentraţia iniţială (C^{0}_{Ox}). Se poate scrie deci că:

$$C^{s}_{Ox} = f(t,i,C^{0}_{Ox}), \qquad (1.97)$$

în care C^{s}_{Ox} reprezintă concentraţia Ox la suprafaţa electrodului

Odată cu diminuarea speciei Ox, concentraţia speciei rezultate, Red, creşte corespunzător. Este uşor de înţeles că aceiaşi parametrii: t,i, şi C^{0}_{Red} vor determina şi concentraţia speciei Red la suprafaţa electrodului:

$$C^{s}_{Red} = f'(t,i,C^{0}_{Red}) \qquad (1.98)$$

Relaţiile (1.97) şi (1.98) arată că, timpul de la începutul electrolizei joacă rol de parametru, influenţînd concentraţia la suprafaţa electrodului, a speciilor electroactive. Este posibil însă să se elimine acest parametru dacă electroliza se efectuează în condiţiile unui **regim staţionar de difuziune**. De obicei, regimul staţionar de difuziune este folosit în metodele electrochimice clasice (potenţiometrie, amperometrie). Un regim pseudostaţionar realizat cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electrodul picător de mercur stă la baza polarografiei clasice, iar regimurile nestaţionare de difuziune au condus la realizarea unei serii de metode electrochimice noi de analiză (cronopotenţiometrie, cronoamperometrie, etc....)

Dacă acum se va considera, în continuare, variaţia în timp a concentraţiei unei specii electroactive (de exemplu, Ox) la suprafaţa electrodului într-o celulă cu sau fără convecţie (figura 1.23) se constată următoarele:

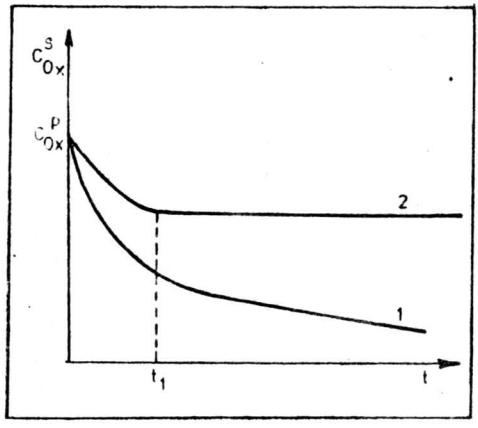


Figura 1.23 - Variaţia concentraţiei speciei electroactive la suprafaţa electrodului, în funcţie de timp, într-o celulă fără convecţie (curba 1) şi într-o celulă cu convecţie (curba 2).

- în absenţa convecţiei, concentraţia speciei electroactive considerate descreşte continuu în timp, tinzînd să se anuleze pentru t= oo (curba 1);
- în prezenţa convecţiei, concentraţia speciei electroactive descreşte mai lent (curba 2) şi rămîne constantă începînd de la un timp t_1. Rămînerea la o valoare constantă a concentraţiei Ox la suprafaţa electrodului după ce s-a atins timpul t_1, se explică prin aceea că viteza cu care se consumă specia Ox prin electroliză devine egală cu viteza cu care aceasta este adusă la suprafaţa electrodului prin difuzie. Se stabileşte în acest moment aşa-zisul **regim staţionar de difuziune**. Timpul t_1 fiind de ordinul secundelor, rezultă că acest parametru, practic nu mai influenţează concentraţia speciei electroactive la suprafaţa electrodului şi relaţiile (1.97) şi (1.96) devin:

$$C^s_{Ox} = f(i, C^0_{Ox}) \qquad (1.99)$$

$$C^s_{Red} = f'(i, C^0_{Red}) \qquad (1.100)$$

Din cele expuse mai sus rezultă că electroliza produsă la suprafaţa electrodului cauzează existenţa unei diferenţe importante de concentraţie între soluţia de la suprafaţa electrodului şi soluţia de la o anumită distanţă de electrod. Gradienţii de concentraţie ai speciilor electroactive în zona adiacentă unui electrod sînt ilustraţi prin intermediul gradienţilor concentraţiei (c) - distanţă (x).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru un electrod plan imersat într-o soluţie agitată, profilele C-x pentru speciile Ox şi Red (1mM fiecare) sînt ilustrate în figura 1.24. Axa verticală reprezintă axa concentraţiilor, iar axa orizontală reprezintă axa distanţelor faţă de electrod într-o soluţie. O bună înţelegere a semnificaţiei profilelor concentraţie-distanţă este de mare importanţă în înţelegerea tehnicilor voltametrice.

Liniile orizontale plină şi întreruptă din figura 1.24 semnifică concentraţiile uniforme de Ox şi Red (1,0mM) din jurul electrodului, în soluţie, şi descriu condiţia iniţială a soluţiei (anterior aplicării unui potenţial electrodului de lucru). Luarea în considerare a ecuaţiei lui Nernst arată că aplicarea unui potenţial egal cu potenţialul de echilibru ε , nu se modifică valoarea raportului C^s_{Red}/C^s_{Ox} de la unitate. În consecinţă, profilele din figura 1.24 descriu situaţia oricînd tensiunea aplicată celulei egalează inerent tensiunea de echilibru a celulei electrolitice, ε^{01}_{cel}.

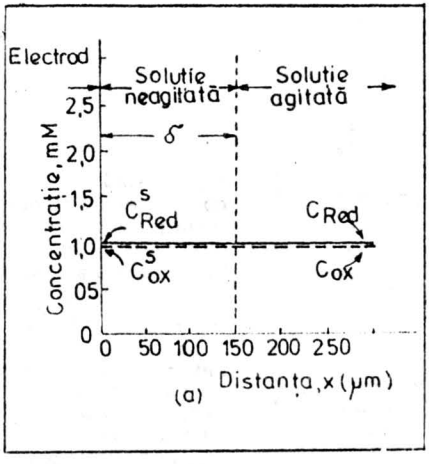


Figura 1.24. - Profilele concentraţie-distanţă pentru Ox şi Red la un electrod plan, într-o soluţie agitată unde z=1, $\varepsilon = \varepsilon^{01}_{cel}$, concentraţiile suprafaţa electrodului fiind 1,00mM

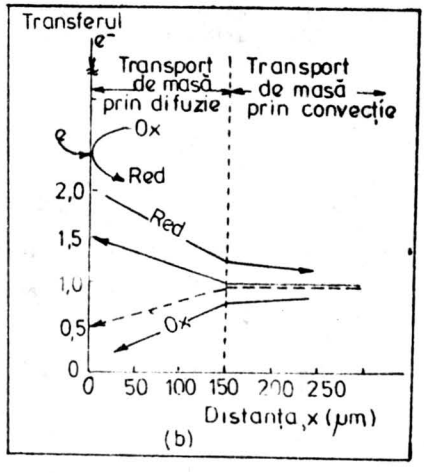


Figura 1.25. - Profilele concentraţie-distanţă pentru Ox şi Red la un electrod plan, într-o soluţie agitată, unde z=1 şi $\varepsilon - \varepsilon^{01}_{cel}$ =-0,029 V , concentraţiile la suprafaţa electrodului vor fi: C^s_{Red}=1,5mM, C^s_{Ox}=0,5mM, iar bilanţul de masă: $C^s_{Ox}+C^s_{Red}$=0,5+1,5=2,0mM

Pentru a înţelege semnificaţia profilelor concentraţiei-distanţă, în continuare este necesară o înţelegere a curgerii soluţiei de-a lungul interfeţei electrod-soluţie, într-o celulă cu soluţie agitată. În primă instanţă, în asemenea condiţii, trei regiuni ale curgerii soluţiei pot fi identificate:

(1) Curgerea turbulentă se manifestă în masa soluţiei;

(2) În apropierea suprafeţei electrodului se produce o tranziţie de la curgerea turbulentă la curgerea laminară. Aceasta este o curgere

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

neturbulentă în care straturile adiacente ale soluţiei alunecă unul peste celălalt paralele cu suprafaţa electrodului;

(3) Viteza curgerii laminare scade în imediata vecinătate a electrodului datorită forţelor de frecare, pînă ce un strat subţire de soluţie stagnantă (imobilă) este prezent imediat adiacent suprafeţei electrodului. În interiorul acestui strat **difuzia** este modul predominant al transportului de masă. Este convenabil, deşi nu în întregime corect, să se considere acest strat subţire de soluţie stagnantă ca avînd o grosime discretă, δ , aşa cum se prezintă în figurile 1.24-1.26. Acest strat este denumit **strat Nernst de difuzie**, şi în mod obişnuit prezintă o grosime de 10^{-3}-10^{-2}cm., aceasta depinzînd de eficicienţa agitării.

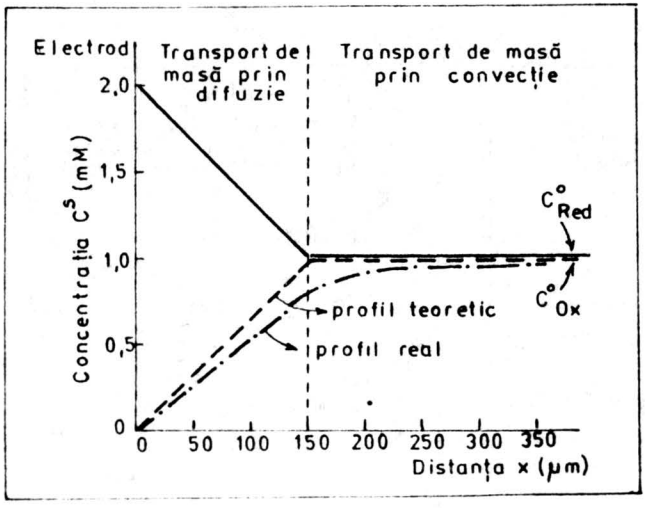


Figura 1.26 - Prorofile concentraţie-distatanţă pentru Ox şi Red la un electrod plaran, într-o soluţie agitată, unde z=1, $\varepsilon - \varepsilon^{01}_{cel} = -0,11818$ V, concentraţiile la suprafaţa electrodului vor fi: $C^o_{ox}=0;0$; $C^o_{Red}=2,0$mM, iar bilanţul de masă: $C^o_{ox}+C^o_{Red}=0+2,2,0=2,0$mM.

Se va considera acum cazul în care potenţialul electrodului de lucru este deplasat cu 0,029V către valori mai negative decît ε^{01} . În consecinţă, un oxidant oarecare, Ox, trebuie să fie redus pe suprafaţa electrodului la Red d spre a modifica valoarea raportului C^o_{Red}/C^o_{Ox}, care trebuie să devină 3/1, pentntru ca ecuaţia lui Nernst să fie satisfăcută. Acest lucru se produce instantaneu şi şi este însoţit de o scurgere de electroni de la electrodul de lucru ca rezultat al procesului de electroreducere. Noile concentraţii la suprafaţa electrodului v vor fi: $C^o_{Ox}=0,5$mM iar $C^o_{Red}=1,50$mM. Aceste valori satisfac raportul din ecuaţia lui Nernst şi respectarea necesară a bilanţului de masă: $C^o_{Ox}+C^o_{Red}=2,00$mM. În aceste condiţii, un gredient de concentraţie apare în soluţia adiacentă interfeţei, aşa cum indică profilele C-x din figura 1.25, unde pot fi luate în consideraţie o două regiuni caracteristice:

(1) La o distanţă de suprafaţa electrodului mai mare decîcît δ , concentraţiile sînt menţinute omogene prin acţiunea agitării mecanice a soluţiei. În această regiune concentraţiile nu sînt alterate apreciabil de conversia electrolitică a Ox în Red, care se produce la suprafaţa electrodului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(2) Consumarea Ox la suprafaţa electrodului prin reducerea sa la Red creează un gradient de concentraţie prin stratul stagnant de soluţie de grosime δ . Speciile Ox difuzează din regiunea agitată prin acest strat la suprafaţa electrodului unde este electrolizat la Red, care apoi difuzează, la rîndul său, înapoi prin strat în interiorul soluţiei (figura 1.25). Astfel, procesul de electroliză este controlat de o combinare a: (a) transportului de masă a Ox la limita stratului de difuzie prin convecţie şi (b) difuzia ulterioară a Ox prin stratul de difuzie sub influenţa gradientului de concentraţie cauzat de reducerea Ox la Red pe suprafaţa electrodului. De asemenea, convecţia menţine o aprovizionare constantă cu Ox la $x=\delta$. Astfel, o stare de tranziţie este observată în această situaţie.

Prin urmare, se poate aprecia ca acţiunea convecţiei se face simţită în masa soluţiei numai pînă la o distanţă $x=\delta$ de suprafaţa electrodului, iar în interiorul stratului de difuzie are loc numai prin difuzie. Din această cauză, stratul de grosime δ este denumit şi **strat de difuzie**, sau aşa cum s-a precizat anterior, **strat Nernst de difuzie. În timp ce transportul de masă în volumul soluţiei, realizat prin convecţie, este rapid, transportul de masă în stratul de difuzie, δ , este lent.**

Figura 1.26 prezintă profilele concentraţie-distanţă pentru Ox şi Red cînd potenţialul electrodului de lucru este modificat cu 0,118V către valori mai negative decît ε^{01} . Conform figuri 1.17, valoarea raportului C^e_{Red}/C^e_{Ox}, pentru un sistem electrochimic cu z=1, trebuie să fie 100/1, pentru a putea adera la ecuaţia lui Nernst. Concentraţiile la suprafaţa electrodului vor fi acum: $C^3_{Ox}=0,0198mM$ şi $C^e_{Red}=1,9802mM$

1.6.2. Intensitatea curentului de electroliză într-o celulă cu soluţie agitată în condiţiile regimului staţionar de difuziune

Intensitatea curentului de electroliză este o expresie cantitativă a cît de repede materialul electroactiv este transformat la suprafaţa unui electrod, aşa cum sugerează şi ecuaţia (1.52). Intensitatea reprezintă pe de altă parte, **semnalul de răspuns** al sistemului electrochimic ca urmare a aplicării **semnalului de excitare**, potenţialul aplicat electrodului de lucru.

Intensitatea curentului la un electrod plan, ca rezultat al reducerii Ox la Red, este legat de fluxul materialului electroactiv la suprafaţa electrodului (viteza transportului de masă prin difuzie, ecuaţia (1.93), prin următoarea ecuaţie:

$$i=zFAD_{ox}\left(\frac{\delta C_{ox}}{\delta x}\right)_{x=0,t} \quad , \qquad (1.101)$$

unde termenii prezenţi au semnificaţiile obişnuite, iar concentraţia C este exprimată în $mol.cm^{-3}$. Astfel, intensitatea curentului de electrod este direct proporţională cu panta profilului C-x la suprafaţa electrodului, care este: $(\delta C/\delta t)_{x=0,t}$. Această ecuaţie poate fi exprimată în termenii conceptului de strat de difuzie Nernst prin simpla aproximare a lui δx prin δ şi δC prin $C^0_{Ox}-C^e_{Ox}$, conform condiţiei Nernst, care presupune că în interiorul stratului de difuzie concentraţia speciei electroactive variază liniar cu distanţa faţă de electrod, deci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Începînd de la ε^{01} se poate observa că intensitatea curentului crește cînd potențialul este explorat în direcție negativă, caz în care electrodul este făcut reducător puternic, iar reducerea se produce din ce în ce mai rapid. Intensitatea curentului catodic rămîne constantă cînd viteza cu care este convertit Ox în Red devine egală cu viteza transportului speciei Ox la suprafața electrodului. Această situație este atinsă atunci cînd gradientul de concentrație al speciei Ox în stratul de difuzie, respectiv viteza transportului prin difuzie la suprafața electrodului devin maxime. O comportare similară este observată și pentru oxidarea Red, cînd potențialul este aplicat în direcție pozitivă, deci cînd electrodul este făcut oxidant puternic. Intensitatea curentului anodic crește odată cu creșterea vitezei de oxidare a Red, pînă în momentul în care intensitatea curentului devine limitată de viteza transportului speciei Red la suprafața electrodului.

Forma voltamogramei hidrodinamice astfel obținută poate fi înțeleasă prin aplicarea unor concepte descrise anterior și anume:

(a) Controlul concentrației Ox și Red la suprafața electrodului prin aplicarea potențialului ε, așa cum reiese din ecuația lui Nernst;

(b) Profilele concentrației-distanță pentru Ox și Red, însoțite de transportul de masă la suprafața electrodului;

(c) Relația între răspunsul de curent și panta profilului C--x la suprafața electrodului, care este $(\partial C/\partial t)_{x=0}$.

Reluînd în considerare voltamograma din figura 1.27 și afirmațiile din secțiunea 1.3.2, se poate scoate în evidență că aplicarea unei tensiuni celulei egală cu $\varepsilon^{01}_{ox,Red}$, nu cauzează o modificare a raportului C^{s}_{Red}/C^{s}_{Ox}, deci aceasta rămîne egală cu unitatea, iar profilele C--x pentru Ox și Red sînt orizontale, așa cum se poate observa în figura 1.22. Deoarece panta profilului, $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, este zero, nici un curent nu este măsurat și i=0 este observat pe voltamogramă.

Dacă se presupune, din nou, că potențialul electrodului de lucru este deplasat în direcție negativă (în dreapta lui ε^{01}), atunci se forțează concentrația la suprafața electrodului și raportul C^{s}_{Red}/C^{s}_{Ox} crește lejer. Se observă cum panta profilelor C--x crește pe măsură ce potențialul devine mai negativ. Intensitatea curentului catodic crește pe măsura creșterii pantei, așa cum este definită prin ecuația (1.79). De notat că profilele C--x pentru Ox încetează a se vedea îndată ce potențialul devine mai negativ cînd C^{s}_{Ox} devine aproximativ zero. Această situație este îndeplinită îndată ce raportul C^{s}_{Red}/C^{s}_{Ox} depășește valoarea aproximativă 100/1. Deci panta profilului atinge valoarea limită pentru care $C^{s}_{Ox} \approx 0$ și expresia corespunzătoare a intensității curentului din ecuația (1.103) devine:

$$i_{d,c} = \frac{zFAD_{ox}C^{0}_{ox}}{\delta} \qquad \textbf{(1.104)}$$

unde $i_{d,c}$ se referă la **curentul limită de difuzie**, iar D_{ox} și C_{ox} sînt pentru speciile trecute prin transportul de masă la electrod, denumite Ox. Așa cum se observă pe voltamogramă, intensitatea curentului devine constantă (platoul) îndată ce C^{s}_{Ox} devine zero. Începînd de la această valoare a potențialului, Ox este convertit în Red la fel de rapid așa cum este adus la suprafața electrodului.

Figura 1.28 arată de asemenea că lucrurile se petrec asemănător cînd potențialul devine suficient de pozitiv (în stînga lui $\varepsilon^{01}_{ox,Red}$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest caz, curentul anodic rezultă din oxidarea Red la Ox, cînd potențialul devine suficient de pozitiv, $C^{s}_{Red} \approx 0$ și intensitatea curentului anodic limită de difuzie devine:

$$i_{d,a} = -\frac{zFAD_{Red}C^{0}_{Red}}{\delta} \qquad (1.105)$$

unde: D_{Red} și C^{0}_{Red} se referă la specia care este transportată la suprafața electrodului. Din ecuațiile (1.104 și 1.105) reiese că $i_{d,c}$ și $i_{d,a}$ sînt direct proporționale cu concentrațiile Ox și respectiv Red, și pot fi deci utilizate pentru determinarea cantitativă a celor două specii.

Schema din figura 1.27 conține elementele necesare evaluării concentrațiilor la suprafața electrodului în funcție de concentrațiile inițiale. Pentru o anumită intensitate impusă, corespunde o anumită diminuare locală a concentrației inițiale: **se stabilește o stare de regim staționar, în care numărul de ioni sau molecule Red care se oxidează pe electrod este egal cu numărul acelor care vin la suprafața electrodului prin difuzie.**

Se va admite că speciile Ox, respectiv Red, ajung la suprafață în mod exclusiv prin procesul de difuzie, iar aportul migrării speciei Ox este neglijabil. Pentru ca această ipoteză simplificatoare să fie cît mai conformă cu realitatea, se adaugă soluției de ioni un **electrolit indiferent** din punct de vedere chimic și electrochimic în concentrație predominantă în raport cu speciile electroactive. Electrolitul indiferent adăugat, numit și **electrolit suport**, participă la transportul sarcinii electrice prin migrare, dar, fiind inactiv electrochimic, nu participă la electroliză. **În aceste condiții, speciile electroactive contribuie în măsură cu totul neglijabilă la transportul prin migrare, iar curentul de electroliză rezultă practic în totalitate din oxidarea sau reducerea speciilor transportate numai prin difuzie.**

1.6.3. Deducerea ecuațiilor curbelor $i=f(\varepsilon)$ în condițiile regimului staționar de difuziune

În vederea deducerii ecuațiilor curbelor intensitate- potențial, $i=f(\varepsilon)$, avînd în vedere acum atît viteza transferului de sarcină la interfața electrod-soluție cît și fenomenele transferului de masă în vecinătatea electrodului, este necesar să se facă cîteva precizări referitoare la dinamica unui sistem electrochimic. Astfel:

(a) dacă $\delta C/\delta t=0$ în orice punct considerat al soluției din celula electrolitică și pentru orice substanță prezentă în sistem, atunci sistemul electrochimic se află într-un **regim staționar**. Aceasta înseamnă că la orice distanță x de electrod concentrația speciei electroactive este constantă (invariabilă în timp), deci

$$J = -D\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right) = -D\int \frac{\delta^2 C}{\delta x^2}dx = -D\int \frac{\delta C}{\delta t}dt = const \qquad (1.106)$$

Dacă $J_x=0=$constant, rezultă că intensitatea curentului este constantă;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(b) dacă $\delta C/\delta t \neq 0$, concentrţia speciei electroactive nu mai este constantă în timp, iar sistemul se află în **regim nestaţionar**, deci C=f(x,t), adică:

$$J = -D\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right) = f(t) \qquad \textbf{(1.107)}$$

Prin urmare, într-un sistem electrochimic aflat în regim nestaţionar fluxul speciei electroactive la suprafaţa electrodului şi intensitatea curentului de electroliză variază în timp. Prin realizarea unui regim staţionar în evoluţia unui sistem electrochimic este necesar să se apeleze fie la agitarea mecanică energică a soluţiei sau (calea cea mai sigură) la utilizarea unor electrozi cu geometrie bine definită.

Regimul staţionar de difuziune în viziunea tratării aproximative (modelul Nernst) caută să dea situaţiei reale o formă care simplifică mult tratarea matematică. Astfel, dacă se consideră reacţia de reducere prin care Ox este convertit la suprafaţa unui electrod în Red şi $\varepsilon - \varepsilon^{01} < 0$, atunci concentraţia reactantului prezintă un anumit gradient, iar profilul C--x este de forma celui prezentat în figura 1.26. Dacă durata electrolizei este suficient de mică, atunci C^0_{Ox}=const. Aproximaţiile introduse arată că variaţia concentraţiei reactantului este localizată într-un strat de soluţie adiacent electrodului în care se produce variaţia concentraţiei reactantului poartă denumirea de **strat de difuzie** (aşa cum s-a precizat anterior) a cărui grosime este notată cu δ.

În condiţiile regimului staţionar de difuzie

$$C_{Ox} = C^0_{Ox} \text{ pentru } x \geq \delta$$
$$< C^0_{Ox} \text{ pentru } x < \delta$$

Transportul speciilor electroactive la distanţa $x<\delta$ se realizează numai prin difuziune (migrarea se elimină prin adăugarea la soluţia testată a unui electrolit indiferent la o concentraţie de 50-100 ori mai mare decît concentraţia speciei electroactive, iar la distanţe mai mari ($x>\delta$), prin agitarea energică a soluţiei (convecţiei).

În secţiunea 1.5.2 s-a găsit o corelaţie între intensitatea curentului de electroliză şi concentraţia speciei electroactive:

$$i_c = -zFA(J_{ox})_{x=0} = zFAD_{ox}\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_{x=0} =$$

$$= zFAD_{ox}\frac{C_{ox(x=\delta)} - C_{ox(x=0)}}{\delta} = zFAD_{ox}\frac{C^0_{ox} - C^s_{ox}}{\delta} =$$

$$= zFAK_{ox}(C^0_{ox} - C^s_{ox}) \qquad \textbf{(1.108)}$$

şi analog

$$i_a = -zFA(J_{Red})_{x=0} = zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}) \qquad \textbf{(1.109)}$$

Raportul $D_{Ox,Red}/\delta$ poartă denumirea constantă a transferului de masă totală, notată $K_{Ox,Red}$. Coeficientul de difuzie $D_{Ox,Red}$ este constantă pentru o anumită specie electroactivă, iar δ depinde de condiţiile hidrodinamice, deci de eficienţa convenţiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

speciei electroactive, iar la distanţe mai mari ($x>\delta$), prin agitarea energică a soluţiei (convecţiei).

În secţiunea 1.5.2 s-a găsit o corelaţie între intensitatea curentului de electroliză şi concentraţia speciei electroactive:

$$i_c = -zFA(J_{ox})_{x=0} = zFAD_{ox}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} =$$

$$= zFAD_{ox}\frac{C_{ox(x=\delta)} - C_{ox(x=0)}}{\delta} = zFAD_{ox}\frac{C^0_{ox} - C^s_{ox}}{\delta} =$$

$$= zFAK_{ox}(C^0_{ox} - C^s_{ox}) \qquad (1.108)$$

şi analog

$$i_a = -zFA(J_{Red})_{x=0} = zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}) \qquad (1.109)$$

Raportul $D_{Ox,Red}/\delta$ poartă denumirea constantă a transferului de masă totală, notată $K_{Ox,Red}$. Coeficientul de difuzie $D_{Ox,Red}$ este constantă pentru o anumită specie electroactivă, iar δ depinde de condiţiile hidrodinamice, deci de eficienţa convenţiei.

1.6.3.1 Deducerea ecuaţiilor curbelor I=f(ε) pentru un sistem lent

(A) Cazul reacţiei catodice

În acest caz reacţia de electrod este:

$$Ox + ze \longrightarrow Red, \qquad (1.110)$$

iar condiţia de iniţiere şi întreţinere a acesteia este ca supratensiunea

$$\eta = \varepsilon - \varepsilon_e < 0 \qquad (1.111)$$

În secţiunea 1.2.2 s-a arătat că la un anumit potenţial $\varepsilon \neq \varepsilon_e$, intensitatea curentului net de electroliză era suma aritmetică a doi curenţi opuşii i_c şi i_a, deci

$$i = i_c + i_a = zFAk^0(C^s_{ox}\exp(-\alpha zF(\varepsilon - \varepsilon^0)/RT) -$$

$$- C^s_{Red}((1-\alpha)zF(\varepsilon - \varepsilon_e)/RT)) \qquad (1.112)$$

iar la echilibru $i_c = i_a = i_0 = zFAk^0.(C^0_{Ox})^{1-\alpha}.(C^0_{Red})^{\alpha}$ (1.113)

de unde se poate scrie că

$$zFAk^0 = \frac{i_0}{C^0_{ox,Red}} \qquad (1.114)$$

Pentru cazul de faţă, componenta anodică a curentului de electroliză poate fi neglijată, deci $i_a \approx 0$ şi ecuaţia (1.112) devine:

$$i = i_0\frac{C^s_{ox}}{C^0_{ox}}\exp(-\alpha zf\eta) \qquad (1.115)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde prin f s-a notat raportul F/RT. Din ecuaţia (1.115) se poate exprima concentraţia Ox la suprafaţa electrodului:

$$C^s_{ox} = C^0_{ox} \frac{i}{i_0} \exp(\alpha z f \eta) \tag{1.116}$$

Dar, conform modelului simplificat (Nernst):

$$i = zFAK_{ox}(C^0_{ox} - C^s_{ox}) \tag{1.117}$$

în care, substituind C^s_{Ox} din ecuaţia (1.116), rezultă

$$i = zFAK_{ox}C^0_{ox}\left(1 - \frac{i}{i_0}\exp(\alpha z f \eta)\right) \tag{1.118}$$

de unde

$$i = \frac{zFAK_{ox}C^0_{ox}}{1 + \frac{zFAK_{ox}C^0_{ox}}{i_0}\exp(\alpha z f \eta)} \tag{1.119}$$

Dacă $\eta \longrightarrow \infty$, $i \longrightarrow i_{d,c}$ (curentul limită de difuzie catodic) şi deci:

$$i_{d,c} = zFAK_{ox}C^0_{ox} \tag{1.120}$$

La $i=i_{da}=zFAK_{Ox}(C^0_{Ox}-C^s_{Ox})$, $C^s_{Ox}=0$, ceea ce înseamnă că orice particulă care ajunge la suprafaţa electrodului este redusă instantaneu. În acest caz fluxul este maxim, iar curentul este independent de potenţial, depinde de concentraţia speciei din soluţie, C^0_{Ox}, fiind deci apt pentru utilizări analitice.

Reluînd, ecuaţia (1.119) devine:

$$i = \frac{i_{d,c}}{1 + \frac{i_{d,c}}{i_0}\exp(\alpha z f \eta)} \tag{1.121}$$

din care:

$$i + \frac{i_{d,c}}{i_0} i \exp(\alpha z f \eta) = i_{d,c} \quad | \quad \frac{1}{i} \tag{1.122}$$

$$1 + \frac{i_{d,c}}{i_0}\exp(\alpha z f \eta) = \frac{i_{d,c}}{i} \tag{1.123}$$

sau:

$$\frac{i_{d,c}}{i} - 1 = \frac{i_{d,c}}{i}\exp(\alpha z f \eta) \tag{1.124}$$

Logaritmînd, relaţia (1.124) devine:

$$\ln\left(\frac{i_{d,c}}{i} - 1\right) = \ln\left(\frac{i_{d,c}}{i_0}\right) + \alpha z f \eta \tag{1.125}$$

Dacă $\ln\left(\frac{i_{d,c}}{i} - 1\right) = 0$, atunci $\left(\frac{i_{d,c}}{i} - 1\right) = 1$ şi $i=i_{d,c}/2$, ceea ce înseamnă că:

$$\ln\left(\frac{i_{d,c}}{i}\right) = -\alpha z f \eta_{1/2} \tag{1.126}$$

$$\eta_{1/2} = -\frac{i}{\alpha z f}\ln\left(\frac{i_{d,c}}{i_0}\right) \tag{1.127}$$

şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{i_{d,c}}{i_0} = \exp(-\alpha z f \eta_{1/2}) \qquad (1.128)$$

Substituind acum în ecuația (1.121), se va obține:

$$i = \frac{i_{d,c}}{1 + \exp(\alpha z f(\eta - \eta_{1/2}))} \qquad (1.129)$$

unde: $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e$; , $\eta_{1/2} = \varepsilon_{1/2,c} - \varepsilon_e$; și deci

$$i = \frac{i_{d,c}}{1 + \exp(\alpha z f(\varepsilon - \varepsilon_{1/2,p}))} \qquad (1.130)$$

care după logaritmare devine:

$$\ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i}\right) = -\alpha z f \varepsilon_{1/2,p} + \alpha z f \varepsilon \qquad (1.131)$$

Ecuația (1.130) corelează intensitatea curentului de electroliză cu potențialul electrodului, iar expresia (1.131) este o ecuație liniară și poate să fie scrisă sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2,p} + \frac{RT}{\alpha z f} \ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i}\right) \qquad (1.132)$$

care reprezintă **ecuația curbei catodice**.

Toate acestea se pot utiliza pentru trasarea grafică a curbei de polarizare pentru cazul unei reacții catodice. Astfel, pentru $\alpha = 0{,}5$ și $z = 1$, curba de polarizare catodică este reprezentată în figura 1.29, iar în figura 1.30 este prezentată forma linarizată a ecuației (1.131), care este foarte utilă în determinarea potențialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ și a parametrilor cinetici, $tg\theta = \alpha z f$.

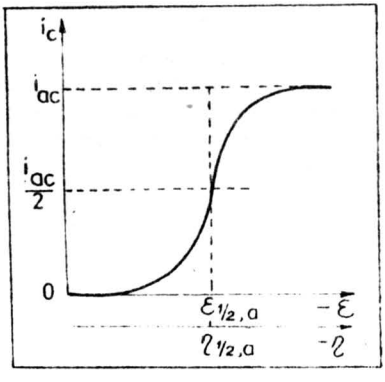


Figura 1.29. - Reprezentarea grafică a ecuației curbei de polarizare pentru o reacție catodică.

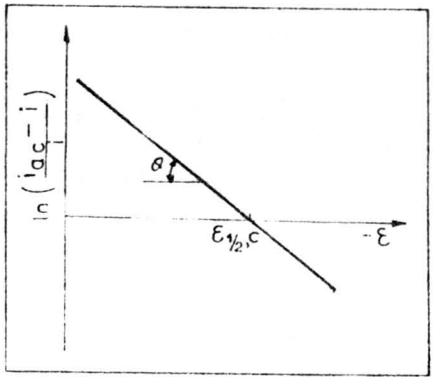


Figura 1.30. - Reprezentarea liniarizată a ecuației curbei de polarizare catodică pentru o reacție catodică (analiza logaritmică a curbei $i = f(\varepsilon)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(B) **Cazul reacţiei anodice**. Pentru reacţia de oxidare, ca aceasta să fie iniţiată şi să se producă, este necesar ca supratensiunea $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e > 0$, iar reacţia de electrod este:

$$Red \longrightarrow Ox + ze^- \tag{1.133}$$

În această situaţie componenta catodică a curentului de electroliză poate fi neglijată, deci $i_c = 0$, şi ecuaţia (1.91) poate fi scrisă sub forma:

$$i = -i_0 \frac{C^s_{Red}}{C^s_{ox}} \exp(-(1-\alpha) zf\eta), \tag{1.134}$$

de unde:

$$C^s_{Red} = -\frac{i}{i_0} C^s_{Red} \exp(-(1-\alpha) zf\eta), \tag{1.135}$$

Dar:

$$i = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}) \tag{1.136}$$

în care, substituind pe C^s_{Red} rezultă:

$$i = -zFAK_{Ox}C^0_{Ox} i = -zFAK_{Ox} C^0_{Ox} \left\{ 1 + \frac{i}{i_0} \exp(-(1-\alpha) zf\eta) \right\} \tag{1.137}$$

$$i \left\{ 1 + \frac{zFAK_{Red}C^o_{Red}}{i_0} \exp(-(1-\alpha) zf\eta) \right\} = -zFAK_{Red}C_{Red} \tag{1.138}$$

sau:

$$i = \frac{-zFAK_{Red}C_{Red}}{1 + \frac{zFAK_{Red}C^0_{Red}}{i_0} \exp(-(1-\alpha) zf\eta)} \tag{1.139}$$

Dacă $\eta \to \infty$, $i = i_{d,a}$ (curentul limită de difuzie anodic) şi deci:

$$i_{d,a} = -zFAK_{Red}C^0_{Red} \tag{1.140}$$

La $i_{d,a} = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red})$, $C^s_{Red} \to 0$, ceea ce arată că orice particulă din specia electroactivă Red care ajunge la suprafaţa electrodului este oxidată instantaneu; prin urmare, fluxul este maxim, iar curentul este independent de potenţial, dar depinde de concentraţia speciei electroactive din soluţie, C^0_{Red}, fiind deci apt pentru utilizări analitice.

Reluînd, ecuaţia (1.139) devine:

$$i = \frac{i_{d,a}}{1 - \frac{i_{d,a}}{i} \exp(-(1-\alpha) zf\eta)} \tag{1.141}$$

din care

$$i - \frac{i_{d,a}}{i_0} i \exp(-(1-\alpha) zf\eta) = i_{d,a} \quad | \ \frac{1}{i} \tag{1.142}$$

sau

$$1 - \frac{i_{d,a}}{i_0} \exp(-(1-\alpha) zf\eta) = \frac{i_{d,a}}{i} \tag{1.143}$$

Logaritmînd, ecuaţia (1.143) devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln\left(\frac{i_{d,a}-i}{i}\right) = -\ln\left(\frac{i_{d,a}}{i_0}\right) + (1-\alpha)zf\eta \qquad (1.144)$$

Dacă $\ln(i_{d,a}-i/i)=0$, atunci $(i_{d,a}-i/i)=1$ și deci $i=i_{d,a}/2$. În aceste condiții:

$$\frac{i_{d,a}}{i_0} = \exp((1-\alpha)zf\eta_{i_{d,a}}) \qquad (1.145)$$

$$\eta_{i_{d,a}} = \frac{1}{zf(1-\alpha)}\ln\left(\frac{i_{d,a}}{i_0}\right) \qquad (1.146)$$

Substituind acum în ecuația (1.139), se obține:

$$i = \frac{i_{d,a}}{1+\exp((1-\alpha)zf(\eta-\eta_{i_{d,a}}))} \qquad (1.147)$$

unde: $\eta = \varepsilon - \varepsilon_e$; $\eta_{i_{d,a}} = \varepsilon_{i_{d,a}} - \varepsilon_e$, $\eta - \eta_{i_{d,a}} = \varepsilon - \varepsilon_{i_{d,a}}$ și deci:

$$i = \frac{i_{d,a}}{1+\exp((1-\alpha)zf(\varepsilon-\varepsilon_{i_{d,a}}))} \qquad (1.148)$$

care după rearanjare și logaritmare devine:

$$\ln\left(\frac{i_{d,a}-i}{i}\right) = -(1-\alpha)zf\varepsilon_{i_{d,a}} + (1-\alpha)zf\varepsilon \qquad (1.149)$$

sau:

$$\varepsilon = \varepsilon_{i_{d,a}} + \frac{RT}{(1-\alpha)zf}\ln\left(\frac{i_{d,a}-i}{i}\right) \qquad (1.150)$$

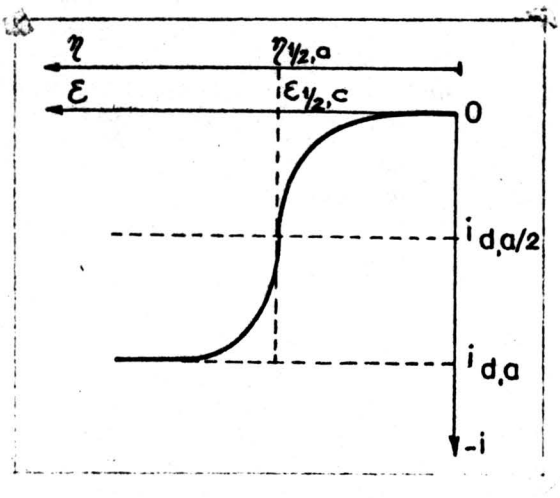


Figura 1.31. - Reprezentarea grafică a ecuației curbei de polarizare pentru o reacție anodică (oxidare)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuaţia (1.150) reprezintă ecuaţia curbei de polarizare anodică, care este reprezentată grafic în figura 1.32. Este de remarcat faptul că alura

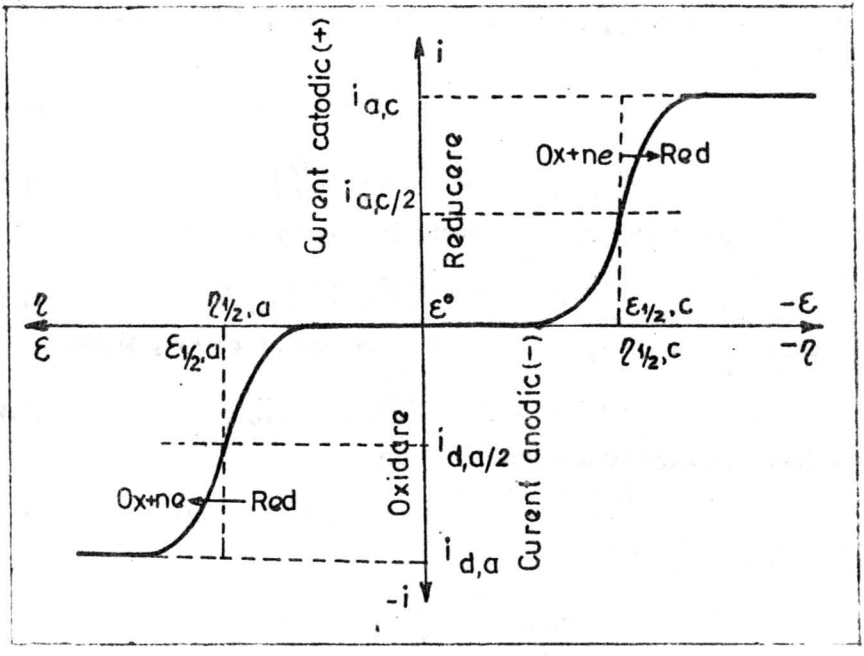


Figura 1.32. - Curba de polarizare anodică-catodică (mixtă), i=f(ε) pentru un sistem lent.

(forma) curbei intensitate- potenţial, i=f(ε), este determinată de viteza reacţiei electrochimice şi de viteza transportului de masă prin difuzie a speciei electroactive. Pentru un anumit proces de electrod, creşterea în valoare absolută a supratensiunii η, constanta de viteză a reacţiei electrochimice creşte exponenţial. Totodată creşte şi fluxul de difuzie deoarece acesta este proporţional cu gredientul de concentraţie. Acesta atinge o valoare limită la supratensiuni, η, foarte mari cînd $C_{Red} \to 0$, intensitatea curentului va tinde de asemenea către o valoare limită, $i_{d,c}$.

Curbele de polarizare sau i=f(ε), catodică şi anodică sînt caracterizate prin:

(a) prezenţa curenţilor limită de difuzie anodic şi catodic, $i_{d,c}$, şi respectiv $i_{d,a}$, care prezintă o dependenţă liniară faţă de concentraţia speciei electroactive din soluţie $C^0_{Ox,Red}$, motiv pentru care sînt utilizaţi în scopuri analitice cantitative;

(b) potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, care reprezintă valoarea potenţialului electrodului de lucru, pentru care intensitatea curentului de electroliză devine jumătate din valoarea intensităţii curentului limită de difuzie $i=i_d/2$, depinde de condiţiile hidrodinamice şi de constanta de viteză standard k^0 (pentru sisteme lente). Sistemele electrochimice lente prezintă o serie de particularităţi. Astfel, dacă se consideră $\alpha = 0,5$ şi $C^0_{Ox} = C^0_{Red}$, atunci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\eta_{1/2,c} = -\left(\frac{RT}{0,5zF}\right)\ln\left(\frac{i_{d,c}}{i_0}\right) = -\frac{RT}{0,5zF}\ln\left(\frac{\frac{zF}{RT}A\,K_{ox}\,C^0_{ox}}{\frac{zF}{RT}A\,k^o\,C^0_{ox}}\right) \qquad (1.151)$$

deci:

$$\eta_{1/2,c} = \frac{RT}{0,5zF}\ln\left(\frac{K_{ox}}{k^0}\right) \qquad (1.152)$$

și analog:

$$\eta_{1/2,a} = \frac{RT}{0,5zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{k^0}\right) \qquad (1.153)$$

Considerînd acum că $D_{ox} \approx D_{Red}$, rezultă că $K_{Ox} \approx K_{Red} = K$.

Prin definiție, un **sistem lent** este un sistem cu constantă de viteză foarte mică, deci atunci cînd $k^\circ << K$. În această situație reacția electrochimică este mai lentă decît transferul de masă în stratul de difuzie, ceea ce conduce la o serie de consecințe și caracteristici:

(a) Dacă $|\eta_{1/2}| > 0$, procesul se desfășoară cu viteză apreciabilă numai pentru supratensiuni mari;

(b) $\eta_{1/2}$ depinde de $K_{Ox,Red}$, depinde deci de condițiile hidrodinamice.

În cazul unor electrozi cu geometrii adecvate, $\eta_{1/2}$ respectiv $\varepsilon_{1/2}$, depind de o serie de alți parametrii. De exemplu, în cazul unui electrod disc-rotit, $\eta_{1/2}$ respectiv $\varepsilon_{1/2}$, depind de viteza de rotație a electrodului; pentru un electrod tubular, $\eta_{1/2}$ respectiv $\varepsilon_{1/2}$, depinde de viteza de scurgere a soluției; în cazul unui electrod picător de mercur $\eta_{1/2}$ respectiv $\varepsilon_{1/2}$, depind de înălțimea coloanei de mercur;

$$\textbf{(c)}\ \Delta\eta_{1/2} = \eta_{1/2,a} - \eta_{1/2,c} = \varepsilon_{1/2,a} - \varepsilon_{1/2,c} >> 0 \qquad (1.154)$$

Curba de polarizare mixtă pentru un sistem lent pentru care C^0_{Ox}, $C^0_{Red} \neq 0$, este reprezentată grafic în figura 1.32, din care se poate observa că atunci cînd reacția se desfășoară într-un sens, reacția inversă are viteză neglijabilă. Din acest motiv, sistemele lente se mai numesc și sisteme ireversibile, iar procesele electrochimice implicate se numesc **procese ireversibile**. Prin urmare, pentru procesele ireversibile se poate constata că pe axa potențialelor nu există nici o zonă în care reacția de reducere să decurgă simultan cu reacția de oxidare. Ba dimpotrivă, există o zonă cuprinsă aproximativ între $\varepsilon_{1/2,a}$ și $\varepsilon_{1/2,c}$ în care nici oxidarea, nici reducerea nu sînt sesizabile.

1.6.3.2 Deducerea ecuațiilor curbelor $i=f(\varepsilon)$ pentru un sistem rapid în condițiile regimului staționar de difuziune

Ecuațiile curbelor de polarizare, $i=f(\varepsilon)$, pentru un sistem rapid, în condițiile regimului staționar de difuziune, corelează o serie de variabile ca: i, ε, C^s_{Ox}, C^s_{Red}, C^0_{Ox}, C^0_{Red}. În acest sens, se pornește de la relația (1.112), scrisă sub forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C^s_{ox}}{C^o_{ox}} - \exp(-\alpha z f \eta) - \frac{C^s_{Red}}{C^o_{Red}} \exp((1-\alpha) z f \eta) \qquad (1.155)$$

Prin definiţie, un sistem rapid este un sistem electrochimic cu constanta de viteză standard foarte mare: $k^0 >> K_{Ox}$, K_{Red}, deci reacţia electrochimică (transferul eterogen de sarcină) este mai rapidă decît transferul de masă prin difuzie. Din aceste precizări rezultă următoarele consecinţe: $i_0 >> i_{d,c}$; $i_{d,a} \to i, i/i_0 \approx 0$, pentru sistemele rapide: $i_0 \sim k^0$, $i_{d,a} \sim K_{Red}$, $i_{d,c} \sim K_{Ox}$, ceea ce face ca ecuaţia (1.155) să devină:

$$\frac{C^s_{ox}}{C^o_{ox}} \exp(-\alpha z f \eta) = \frac{C^s_{Red}}{C^o_{Red}} ((1-\alpha) z f \eta) \qquad (1.156)$$

sau:

$$\frac{C^s_{ox}}{C^s_{Red}} = \frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}} \exp(\alpha f \eta) = \frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}} \exp\left(\frac{zF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_e)\right) \qquad (1.157)$$

dar:

$$\varepsilon_e = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right) \qquad (1.158)$$

În aceste condiţii, ecuaţia (1.157) devine:

$$\frac{C^s_{ox}}{C^s_{Red}} = \frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}} \exp((\varepsilon - \varepsilon^{01} - \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right)) \frac{zF}{RT}) \qquad (1.159)$$

Logaritmînd ecuaţia (1.159), se obţine:

$$\ln\left(\frac{C^s_{ox}}{C^s_{Red}}\right) = \ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right) + \frac{zF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon^{01}) - \ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right) \qquad (1.160)$$

$$\ln\left(\frac{C^s_{ox}}{C^s_{Red}}\right) = \frac{zF}{RT}(\varepsilon - \varepsilon^{01}) \qquad (1.161)$$

şi

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right) \qquad (1.162)$$

Aşa cum s-a arătat şi în secţiunea (1.3.3), rezultă deci că pentru un sistem rapid potenţialul electrodului este corelat cu concentraţia speciilor electroactive la suprafaţa electrodului prin intermediul unei ecuaţii de tip Nernst. Această concluzie are următoarea semnificaţie: existenţa unui gradient de concentraţie la distanţa faţă de electrod x=0, implică existenţa unei stări de polarizare, stare în care C^s_{Ox} şi C^s_{Red} se modifică, astfel încît să fie satisfăcută ecuaţia lui Nernst în raport cu aceste concentraţii. Datorită lor are loc transportul de masă prin difuziune, tinzînd să omogenizene soluţia. Tendinţa omogenizării este compensată permanent de reacţia electrochimică care controlează efectele difuziunii şi care la x=0 raportul concentraţiilor se menţine la valori concordante cu relaţia lui Nernst. Astfel de sisteme se numesc **reversibile**, iar procesele electrochimice se numesc **procese reversibile**.

(A) Cazul reacţiei reversibile catodice

Se consideră reacţia de reducere reversibilă de electrod

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red, \qquad (1.163)$$

pentru care, iniţial $C^0_{Red}=0$, $C^0_{Ox}\neq 0$, iar

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right) \qquad (1.164)$$

În aceste condiţii, afirmaţia lui Nernst presupune că în interiorul stratului de difuziune concentraţia speciei electroactive variază liniar cu distanţa faţă de electrod, intensitatea curentului fiind proporţională cu panta profilului C-x, iar ecuaţia (1.102) devine:

$$i = zFAK_{Ox}(C^0_{Ox} - C^s_{Ox}) =$$

$$= zFAK_{ox}.C^0_{ox} - zfAK_{Ox}C^s_{Ox} = i_{d,c} - zFAK_{Ox}C^s_{Ox} \qquad (1.165)$$

de unde:

$$C^s_{Ox} = \frac{i_{dc} - i}{zFAK_{ox}} \qquad (1.166)$$

Relaţia între concentraţia la suprafaţa electrodului şi intensitatea curentului poate fi exprimată în termenii unui profil C-x pentru Red:

$$i = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}), \qquad (1.167)$$

dar, iniţial $C^0_{Red}=0$, şi deci:

$$i = zFAK_{Red}.C^s_{Red}, \qquad (1.168)$$

de unde:

$$C^s_{Red} = \frac{i}{zFAK_{Red}} \qquad (1.169)$$

Substituind relaţiile (1.166) şi (1.169) în ecuaţia (1.164), se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i}\right) + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{ox}}\right) \qquad (1.170)$$

Dacă se pune condiţia ca $\ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i}\right) = 0$, $(i_{d,c} - i)/i = 1$, $i = i_{d,c}/2$, caz în care:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2p} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i_{dc} - i}{i}\right) \qquad (1.171)$$

deoarece:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{ox}}\right) \qquad (1.172)$$

Ecuaţiile (1.170) şi (1.171) reprezintă forme ale ecuaţiei curbei $i=f(\varepsilon)$ corespunzătoare unei reacţii de reducere a speciei Ox la catod în condiţiile regimului staţionar de difuziune. Pentru sistemele rapide, $\varepsilon_{1/2} \approx K_{Red}/K_{Ox}$ şi este posibil ca $K_{Ox}=K_{Red}$ şi deci $\varepsilon_{1/2} \approx \varepsilon^0$. Reprezentînd grafic variaţia $\ln((i_{d,c}-i)/i)$ în funcţie de ε se obţine o dreaptă cu o pantă mai abruptă decît în cazul sistemelor ireversibile. Pentru sistemele reversibile aceasta este $tg\,\theta = zf/RT$, ceea ce dovedeşte că $\alpha < 1$. De asemenea, pentru sistemele rapide, potenţialul de semiundă nu depinde de condiţiile hidrodinamice în care evoluează sistemul.

(B) Cazul reacţiei reversibile anodice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De această dată se consideră reacţia de oxidare reversibilă de electrod:

$$Red \rightleftharpoons Ox + ze, \qquad (1.173)$$

pentru care: $C^0_{Red} \neq 0$, $C^0_{Ox} = 0$, iar

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}} \right) \qquad (1.174)$$

Conform condiţiei Nernst:

$$i = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}) =$$

$$= - zFAK_{Red}C^0_{Red} + zFAK_{Red}C^s_{Red} = i_{d,a} + zFAK_{Red}C^s_{Red}, \qquad (1.175)$$

de unde:

$$C^s_{Red} = - \frac{i - i_{d,a}}{zFAK_{Red}} \qquad (1.176)$$

Relaţia între concentraţia la suprafaţa electrodului şi intensitatea curentului poate fi exprimată şi în termenii unui profil C-x pentru un Ox

$$i = zFAK_{ox}(C^0_{ox} - C^s_{ox}) = -zFAK_{ox}C_{ox} \qquad (1.177)$$

de unde:

$$C^s_{ox} = - \frac{i}{zFAK_{ox}} \qquad (1.178)$$

În aceste condiţii, substituind relaţiile (1.176) şi (1.178), se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{K_{Red}}{K_{ox}} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i}{i_{d,a} - i} \right) \qquad (1.179)$$

Dacă se pune condiţia ca $\ln(i/(i_{d,a}-i)) = 0$, atunci $i = i_{d,a}/2$, caz în care:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2\beta} = \varepsilon^{01} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{K_{Red}}{K_{ox}} \right) \qquad (1.180)$$

şi

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2\beta} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i}{i_{d,a} - i} \right) \qquad (1.181)$$

Ecuaţiile (1.180) şi (1.181) reprezintă forme ale ecuaţiei curbei, $i = f(\varepsilon)$, corespunzătoare unei reacţii de oxidare a speciei Red la anod în condiţiile regimului staţionar de difuziune.

(c) Cazul reacţiei reversibile mixte anodice-catodice

În această situaţie trebuie corelate mărimile amintite anterior: i, ε, C^s_{Ox}, C^s_{Red}, C^0_{Ox}, C^0_{Red}, cu precizarea că $C^0_{Ox} \neq 0$ şi $C^0_{Red} \neq 0$, iar

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}} \right) \qquad (1.182)$$

Conform condiţiei Nernst:

$$i = zFAK_{ox}(C^0_{ox} - C^s_{ox}) = i_{d,c} - zFAK_{ox}C^s_{ox}, \qquad (1.183)$$

de unde:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C^s_{ox} = -\frac{i_{d,c} - i}{zFAK_{ox}} \qquad (1.184)$$

Analog:

$$i = -zFAK_{Red}(C^0_{Red} - C^s_{Red}) = i_{d,a} + zFAK_{Red}C^s_{Red}, \qquad (1.185)$$

de unde:

$$C^s_{Red} = -\frac{i - i_{d,a}}{zFAK_{Red}} \qquad (1.186)$$

Substituind ecuaţiile (1.184) şi (1.186) în ecuaţia (1.182), se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{ox}}\right) + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i - i_{d,a}}\right) \qquad (1.187)$$

primii doi termeni din membrul drept ai ecuaţiei (1.187) sînt independenţi de concentraţie. Dacă acum se pune condiţia ca $\ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i - i_{d,a}}\right) = 0$, atunci $(i_{d,c}-i)/(i-i_{d,a})=1$, $i=(i_{d,c}-i_{d,a})/2$, caz în care:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{ox}}\right), \qquad (1.188)$$

şi ecuaţia (1.187) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{i_{d,c} - i}{i - i_{d,a}}\right) \qquad (1.189)$$

Atunci cînd i=0,

$$\varepsilon = \varepsilon_e = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{C^o_{ox}}{C^o_{Red}}\right) \qquad (1.190)$$

Potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este independent de concentraţie şi este posibil ca $K_{Red} \approx K_{Ox}$, de unde rezultă că $\varepsilon_{1/2} \approx \varepsilon^{01}$. Ecuaţiile (1.187) şi (1.189) reprezintă forme ale ecuaţiei curbei $i=f(\varepsilon)$ mixte, anodice-catodice. În figura 1.33 sînt prezentate aceste curbe. Dacă constanta de viteză standard $k^0 \approx K_{Ox,Red}$, sistemul este considerat cvasireversibil.

Aşa cum s-a arătat anterior, potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este o mărime caracteristică unei specii pentru un electrod dat. Dacă coeficienţii de difuzie ai formei reduse şi oxidate a cuplului sînt identici, $\varepsilon_{1/2}$ este foarte apropiat de potenţialul standard formal ε^{01}. De aceea, $\varepsilon_{1/2}$, este o măsură a "energeticii" sistemului redox, întocmai cum este ε^{01}. Aşa cum se sugerează în figurile 1.28 şi 1.33, la potenţiale mai negative decît $\varepsilon_{1/2}$, se manifestă energii mai mari, necesare reducerii speciei Ox, în timp ce la potenţiale mai pozitive decît $\varepsilon_{1/2}$, se manifestă energii mari de oxidare a speciei Red.

Toate cele prezentate mai sus sînt valabile atunci cînd reacţiei electrochimice nu i se suprapune o reacţie chimică competitivă. Astfel, spus, este posibil ca una dintre speciile electroactive din soluţie să fie angajată simultan într-o reacţie chimică. O astfel de reacţie "competitivă" va modifica concentraţia speciei electroactive în soluţie şi va influenţa alura curbei $i=f(\varepsilon)$. Ecuaţia acestei curbe va include termeni care conţin constantele de echilibru (aciditate, bazicitate, stabilitate a complecşilor) ale reacţiilor chimice competitive. Acest fapt indică de altfel posibilitatea determinării constantelor de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

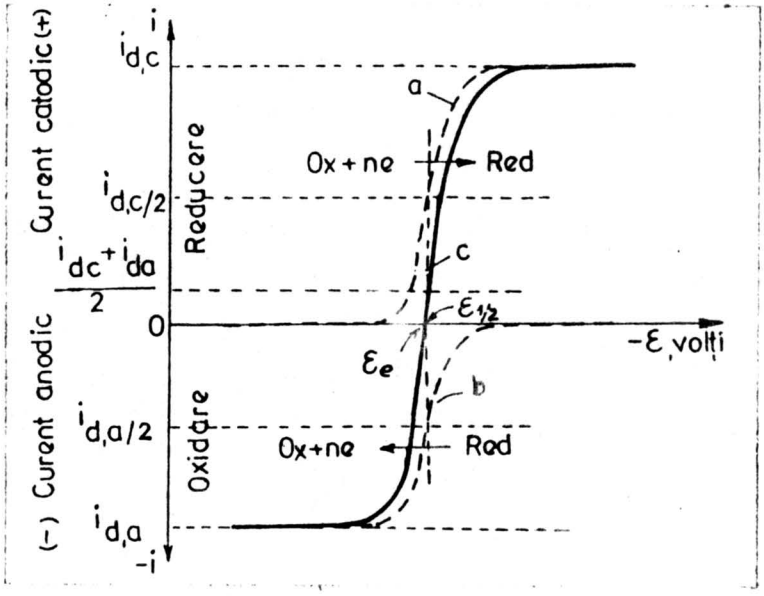


Figura 1.33. - Reprezentarea grafică a curbelor, catodică (a), anodică (b) și mixtă (c) pentru un sistem rapid.

echilibru prin metode electrochimice. Pe de altă parte, fenomenele transportului prin difuziune nu sînt singurele care pot limita viteza unui proces de electrod.

Toate aceste fenomene vor fi discutate în capitolele următoare numai în măsura în care intervin în punerea la punct a metodelor electrochimice de analiză, studiul amănunțit reprezintă capitole speciale de chimie analitică (de exemplu, determinarea constantelor analitice) sau de electrochimie generală (coroziunea metalelor, pile de combustie, cinetică electrochimică, etc..)

În concluzie, se poate scoate în evidență semnificația analitică a curbelor intensitate-potențial, $i=f(\varepsilon)$, în sensul că acestea prezintă următoarele caracteristici:

(a) Curentul limită de difuzie, $i_{d,c}$, $i_{d,a}$ este proporțional cu concentrația reactantului și poate fi utilizat pentru analiza cantitativă;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(b) Potențialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, este independent de concentrație, fiind o mărime caracteristică reactantului, putînd fi utilizat pentru analiza calitativă;

(c) Potențialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, depinde de starea chimică a reactantului; mediul de reacție poate avea un efect deosebit asupra $\varepsilon_{1/2}$, în special dacă el conține un ligand care poate afecta energetica unei specii electroactive prin formarea unui complex.

Probleme

1. Presupunînd că un curent staționar cu intensitatea de 1mA este măsurat timp de 5 minute în celula electrochimică:

$$(-)Zn \mid Zn^{2+}(0,1M), SO_4^{2-}(0,1M) \parallel SO_4^{2-}(0,1M), Cu^{2+}(0,1M) \mid Cu(+)$$

anod catod

Să se calculeze sarcina electrică ce traversează celula, masa totală de cupru depusă la catod și masa de cupru per secundă (viteză) depusă.

Rezolvare: Deoarece curentul este constant, $Q = I.t = 1.10^{-3}.5.60 = 0,3C$. Conform legii lui Faraday, $Q = zF.\nu$, unde F este constanta lui Faraday, ν este numărul de moli electrolizați iar z este numărul de electroni implicați în reacția de electrod, deci $0,3 = 2.96485.\nu$, de unde rezultă că $\nu = 1.55.10^{-6}$mol. Masa de cupru depozitată pe electrod este $m = \nu.A = 1.55.10^{-6}.63,55.10^{-3} = 9,88.10^{-8}$Kg. Viteza de depunere a cuprului: $m/t = 9,88.10^{-8}/300 = 3,29.10^{-10}$Kg.s^{-1}.

2. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

$$(+)\ Fe \mid Fe^{2+}(0,1M) \parallel Cd^{2+}(0,001M) \mid Cd(-),$$

pentru care a fost măsurată la 25°C o tensiune de +0,0370V, în condițiile în care activitatea este egală cu unitatea pentru reactanți și produși. Activitățile sînt date în paranteze.

Rezolvare: Tensiunea unei celule electrolitice, măsurată în condițiile în care activitatea este egală cu unitatea pentru reactanți și produși, este ε^0, care în cazul de față este +0,037V. Conform reprezentării schematice a celulei, electrodul de Fe este considerat anod și deci va fi oxidant. Aceasta arată că reacția chimică totală trebuie să fie scrisă sub forma:

$$Fe + Cd^{2+} \rightarrow Cd + Fe^{2+},$$

pentru care ecuația lui Nernst se va scrie sub forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{01}_{cel} - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{a_{Cd}\, a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe}\, a_{Cd^{2+}}} \right)$$

Substituind pe ε^{01}_{cel} și activitățile corespunzătoare pentru Fe^{2+} și Cd^{2+} și cu unitatea pentru solide, rezultă:

$$\varepsilon_{cel} = 0,0370 - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{0,1}{0,001} \right) = -0,0221V$$

Valoarea negativă a tensiunii celulei electrochimice considerate arată că reacția chimică pentru această celulă în aceste condiții, se produce în sens invers față de cel considerat, ceea ce înseamnă că elementul Cd este oxidant mai slab decît Fe. Acest exemplu ilustrează faptul că se poate cunoaște corect direcția în care se desfășoară reacția într-o celulă electrochimică decît numai dacă tensiunea celulei este calculată sau măsurată.

3. Să se calculeze constanta de echilibru pentru celula electrochimică descrisă în figura 1.14 (ordonata din dreapta). Celula este la echilibru cînd ε_{cel}=0V, care corespunde unei valori de 1,33 pe abcisă, indirect prin linie punctată.

$$\log \left(\frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} \right) = \log K = 1,33\,;\ K = 21.$$

Pe de altă parte, poate fi utilizată ecuația:

$$\ln K = \frac{z F \varepsilon^{01}_{cel}}{RT},$$

în care:

$\varepsilon^{01}_{cel} = 0,078V$, T=298K și z=1, și deci:

$$\ln K = \frac{(1)(96.485C\,mol^{-1})(0,078V)}{(8,314J.mol^{-1}.K^{-1})(298K)}\ ;\ \ln K = 21$$

4. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice, la 25°C:

$$Fe \mid Fe^{2+}(a=0,01M) \parallel Cd^{2+}(a=0,001M) \mid Cd,$$

Știind că: $\varepsilon^0_{Cd^{2+},Cd} = -0,403V$ și $\varepsilon^0_{Fe^{2+},Fe} = -0,440V$

Rezolvare: Mai întîi se calculează potențialul fiecărei semicelule cu ajutorul reacțiilor de semicelulă scrise ca reacții de reducere:

Reacția semicelulei din dreapta: $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$

$$\varepsilon_{dreapta} = \varepsilon^0_{Cd^{2+},Cd} - \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{a_{Cd}}{a_{Cd^{2+}}} \right) =$$

$$= -0,403 - 0,02952 \log(1/0,001) = -0,492V.$$

Reacția semicelulei din stînga: $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{stinga} = \varepsilon^{0}_{Fe^{2+},Fe} - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}}\right) =$$

$$= -0,440 - 0,02952 \log(1/0,01) - 0,499 \text{ V}$$

Astfel, se calculează tensiunea celulei:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stinga} = -0,492 - (-0,499) = 0,007V$$

De notat că valoarea tensiunii ε_{cel} este pozitivă, ceea ce indică faptul că electrodul de Fe este de fapt anodul pentru această celulă în aceste condiții și că reacția totală de celulă este:

$$Fe + Cd^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cd$$

5. Tensiunea următoarei celule electrochimice:

$$Cd \mid Cd(CN)_4^{2-}(a=0,08M),\ CN^-(a=0,1M) \parallel ESC,$$

a fost găsită a fi $\varepsilon_{cel} = +1,115V$ la 25°C. Să se calculeze constanta de formare a $Cd(CN)_4^{2-}$ ($\varepsilon_{ESC} = 0,244V$ față de ESH).

Rezolvare: Această problemă este un bun exemplu de utilizare a electrochimiei pentru a da informații asupra unei reacții chimice care nu este o reacție redox. În cazul de față, reacția de complexare este: $Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$, pentru care constanta de formare va fi:

$$\beta_4 = \frac{a_{Cd(CN)_4^{2-}}}{a_{Cd^{2+}} \cdot a^4_{CN^-}}$$

Celula electrochimică este realizată astfel încît valorile pentru $a_{Cd(CN)_4^{2-}}$ și a_{CN^-} sînt cunoscute și $a_{Cd^{2+}}$, pot fi calculate din ε_{cel}.

Utilizînd convenția:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod},$$

se pot substitui valorile pentru ε_{cel} și ε_{ESC} și se obține:

$$1,115 = 0,244 - \varepsilon_{stinga} \ ; \ \varepsilon_{stinga} = -0,871V.$$

Reacția semicelulei din stînga, scrisă ca o reacție de reducere poate fi considerată ca: $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$, pentru care ecuația lui Nernst va fi:

$$\varepsilon_{stinga} = \varepsilon^{0}_{Cd^{2+},Cd} - \frac{0,05916}{2}\log\left(\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}\right)$$

Substituind valorile activităților în ecuația lui β_4, rezultă:

$$\beta_4 = \frac{8.10^{-2}}{1,45.10^{-16}.0,1^4} = -5,5.10^{18}$$

6. Să se calculeze produsul de solubilitate al AgCl la 25°C, știind că $\varepsilon^{0}_{AgCl/Ag} = 0,2224V$ și $\varepsilon^{0}_{Ag^+,Ag} = -0,5770V$

Rezolvare: Solubilizarea AgCl poate fi reprezentată prin însumarea a două reacții de semicelulă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dreapta: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

stînga: $(Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag)$

Reacţia totală: $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$, pentru care

$$K_{ps} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Utilizînd ecuaţia: $\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{dreapta} - \varepsilon_{stinga}$, se poate calcula tensiunea standard a celulei:

$$\varepsilon^0_{cel} = \varepsilon^0_{AgCl/Ag} - \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} = +0,222 - (+0,799) = 0,577 \text{ V}$$

$$\varepsilon^0_{cel} = -0,577V$$

Substituind în ecuaţia $\ln K = zF\varepsilon^0_{cel}/RT$, rezultă:

$$\ln K = \frac{(1)(96.485 C.mol^{-1})(0,577)}{(8,314 J.mol^{-1}.K^{-1})(298K)}$$

$$K_{ps} = 2.10^{-10}$$

7. Care este valoarea constantei de disociere a acidului HX, dacă celula următoare,

$$Pt \mid H_2(1atm), HX(0,02M), NaX(0,06M) \parallel ESC,$$

dezvoltă o tensiune de +0,832V?

R: $K_d = 3,36.10^{-10}$

8. Următoarea celulă electrochimică s-a dovedit că dezvoltă o tensiune $\varepsilon_{cel} = 1,034V$:

$$Cd \mid CdX_2(sat.), X^-(0,01M) \parallel ESC$$

Să se calculeze constanta produsului de solubilitate al CdX_2.

R: $K_{ps} = 8.10^{-18}$ la 25^0C

9. Tensiunea următoarei celule electrochimice este +0,277V:

$$Cu \mid CuY^{2-}(1.10^{-4}M), Y^{4-}(1.10^{-2}M) \parallel ENH$$

Să se calculeze constanta de formare β a complexului Cu(II) cu EDTA(Y^{-4}).

10. Să se calculeze tensiunea următoarei celule electrochimice:

$$Hg \mid HgY^{2-}(2.10^{-4}M), ca\ Y^{2-}(5.10^{-4}M), Ca^{2+}(0,1M) \parallel ESC$$

Soluţia este suficient de alcalină astfel că tot EDTA este complexat. Constantele de formare ale complecşilor sînt: $K_{HgY^{2-}} = 6,3.10^{21}$ şi $K_{CaY^{2-}} = 5.10^{10}$.

11. Să se calculeze ε^0 pentru reacţia de semicelulă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Cd(NH3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4NH_3,$$

unde constanta de formare a complexului este $1,3.10^7$?

12. Să se calculeze tensiunile celulelor electrochimice următoare:

a) $Cd \mid Cd^{2+}(a=1,0^{-3}M) \parallel SCE$

b) $Pt \mid Cr_2O_7^{2-}(a=10^{-4}M), Cr^{3+}(a=10^{-3}M), H^+(a=10^{-2}M)$

c) $Ag \mid AgSCN_{(sat)}, SCN^-(a=10^{-2}M); Ag(SCN), (K_{ps}=1.10^{-12})$

13. Să se calculeze ε^0 pentru reacţia de semicelulă

$$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4NH_3,$$

unde constanta de formare a complexului este $1,3.10^7$

14. Să se calculeze următoarele constante de echilibru:

a) K_{ps} pentru TlCl

b) Constanta de formare a complexului $Ag(CN)_2^-$

c) constanta de echilibru $K_{ech.}$ pentru reacţia: $U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$

15. Care este tensiunea teoretică a următoarei celule electrochimice la 25°C: $Ag/AgNO_3(1M)//KI(1M), AgI_{(sat)}/Ag$.

Se presupune că coeficienţii de activitate sînt egali cu unitatea, iar $K_{ps}=8,3.10^{-17}$.

16. Să se calculeze potenţialul unei semi-celule compusă dintr-un electrod fir de platină, imersat într-o soluţie conţinînd Fe^{2+} 0,2M şi Fe^{3+} 0,1M faţă de: (a) electrodul standard de hidrogen (ESH); (b) electrodul saturat de calomel (ESC). Se presupune că coeficienţii de activitate sînt egali cu unitatea, că temperatura de lucru este 25°C iar $\varepsilon_{ESC} = 0,245V$ faţă de ESH.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

/1/C.Luca, Al.Duca, I.Al.Crişan, Chimie analitică şi analiză instrumentală, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1983

/2/I.Gh.Tănase, Analiză instrumentală. Metode electrochimice de analiză, Universitatea Bucureşti, Bucureşti, 1991

/3/ H.A.Strobel, W.R.Heineman, Chemical Instrumentation:A Systematic Approach, John Wiley &Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.

/4/A.J.Bard, L.R.Faulker, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane Toronto, 1980

/5/D.T.Savyer, W.R.Heineman, J.M.Beebe, Chemisty Experiments for Instrumental Methods, John Wiley & Sons, New York, hichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.

/6/Z.Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, PWN- Polish Scientific Publishers, Warszawa, Ellis Harwood Limitted, Chichedter, 1976.

/7/J.Th.Overbeek, Electrochemistiy. A Self-Study Course, Masachusetts Institute of Techrology Combridge, Masachusetts, 1981

/8/I.G.Murgulescu, O.Radovici, Introducere în Chimie fizică. vol.IV. Electrochimia, Editura Academiei RSR, Bucureşti 1986

/9/Gary D.Cristian, J.E.'O'Reilly, Instrumental Analysis, Allyn and, Bacon.Inc., Boston, London, Sydney, Toronto, 1986

/10/M.M. Baizer, Organic Electrochemistiy, Marcel Dekker Inc., New York, 1973

/11/J.O'M.Bockris, Teaching the Double Layer, J.Chem.Euc 60(4), 265, 1983

/12/ J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, Modern Electrochemistiy, Vol.I şi II, Plenum Press, New York, 1970.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 2.

METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ ÎN REGIM STAȚIONAR DE DIFUZIUNE

2.1. Principiul operațional al metodelor electrochimice de analiză

Ecuațiile curbelor intensitate-potențial $i=f(\varepsilon)$, obținute în condițiile regimului staționar de difuziune, corelează parametrii proprii unui proces electrochimic de electrod: potențialul de electrod ε și intensitatea curentului de electroliză, i. În aceste ecuații care pot fi explicitate în raport cu fiecare din cele două mărimi, mai figurează atît **potențialul de semiundă** $\varepsilon_{1/2}$, mărime independentă de concentrația speciei electroactive dar caracteristică acesteia într-un anumit mediu, putînd fi folosită în scopuri calitative, cît și **curentul limită de difuziune** ($i_{d,a}$ sau $i_{d,c}$), caracteristică cantitativă a speciei electroactive.

Este ușor de observat că aceste ecuații pot sta la baza unor determinări de concentrații. Astfel, menținînd intensitatea curentului de electroliză constantă, valoarea potențialului preluată de către electrodul indicator permite calcularea concentrației speciei electroactive, sau, menținînd potențialul de electrod constant în domeniul în care $i=i_{d,a}$ sau $i=i_{d,c}$, măsurarea intensității permite calcularea concentrației speciei electroactive (numai în regiunea curenților limită de difuzie există o proporționalitate directă $i=f(c)$). Pe această cale se realizează cele două tipuri de bază ale metodelor electrochimice de analiză: **metodele potențiometrice** și, respectiv, **metodele amperometrice de analiză**. Pe baza tehnicilor potențiometrice și a celor amperometrice s-au putut pune la punct atît **metodele directe** cît și **metodele indirecte** (titrările potențiometrice și cele amperometrice - titrări electrochimice)

2.2. Metode electrochimice indirecte. Titrări electrochimice

Anterior a fost descris regimul staționar de difuziune în care s- a constatat că viteza proceselor de transport este determinată numai de fenomenul de difuziune. În condițiile regimului staționar de difuziune au fost apoi deduse alura și ecuațiile curbelor $i=f(\varepsilon)$, arătîndu-se în final că poziția și forma curbelor $i=f(\varepsilon)$ depind de o serie de factori fizici și chimici caracteristici mediului, naturii electrodului de lucru, precum și însăși sistemului redox considerat. Tocmai din multitudinea acestor factori care influențează alura și poziția curbelor $i= f(\varepsilon)$, a rezultat importanța utilizării acestor curbe atît pentru caracterizarea și studierea reacțiilor electrochimice cît și pentru realizarea și adaptarea metodelor electrochimice indirecte de analiză. Acest lucru se realizează în două etape, care, în principiu, constau în:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- alegerea reacţiei chimice de utilizat în determinarea pe cale electrochimică a unei specii electroactive cît şi a condiţiilor experimentale optime de utilizare a acesteia;
- alegerea adecvată a metodei electrochimice în vederea punerii în evidenţă a punctului de echivalenţă.

În acest sens, curbele intensitate-potenţial constituie un instrument excelent de lucru în cele două etape ale punerii la punct a unei metode electrochimice indirecte.

2.2.1. Alegerea reacţiei chimice de determinare cantitativă şi condiţiilor experimentale optime de lucru

După imaginarea reacţiei chimice de determinare cantitativă, lucru realizat în funcţie de specia chimică care trebuie determinată, se trece la trasarea unui set de curbe $i = f(\varepsilon)$, înainte şi după punctul de echivalenţă, pe durata operaţiei de titrare. Absenţa curbelor $i=f(\varepsilon)$ va indica faptul că nici una din speciile chimice implicate în reacţia chimică imaginată nu este electroactivă la suprafaţa electrodului de lucru considerat şi deci determinarea cantitativă pe cale electrochimică a speciei chimice de interes va fi imposibil de realizat. Dacă însă se obţin curbe $i=f(\varepsilon)$, este necesar să se verifice dacă acestea sînt reproductibile, deci dacă sînt sau nu otrăviţi electrozii pe durata desfăşurării proceselor electrochimice.

Spre exemplificare, se va considera în continuare mai întîi cazul general al titrării unui Red_1 cu un Ox_2, conform echilibrului

$$Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2 \qquad (2.1)$$

Pentru simplitate, se va considera că coeficienţii de difuzie ai tuturor speciilor implicate sînt aceiaşi şi curentul rezidual este neglijabil. Curbele intensitate-potenţial corespunzătoare sistemului redox considerat (considerînd că toate speciile chimice implicate în reacţia imaginată sînt electroactive) pentru diferite faze ale titrării (n=0%; 25%; 50%; 75%; 99%; 100%; 101%; 125%; 150%; 175%; 200%; n%=gradul de transformare) sînt prezentate în figura 2.1.

$\varepsilon^{1}_{1/2}$ este potenţialul de semiundă pentru reacţia de electrod:

$$Ox_1 + ze^- \rightleftharpoons Red_1, \qquad (2.2)$$

iar

$\varepsilon^{2}_{1/2}$ este potenţialul de semiundă pentru reacţia:

$$Ox_2 + ze^- \rightleftharpoons Red_2 \qquad (2.3)$$

În figura 2.1, liniile orizontale întrerupte reprezintă curentul anodic constant -i şi curentul catodic constant +i.

Un exemplu practic concludent cu aplicaţii deosebite în titrimetria redox îl constituie determinarea cantitativă a ionilor Fe^{2+} prin titrare cu Ce^{4+}. Un fascicol de curbe intensitate-potenţial obţinute în diferite faze ale acestei titrări realizate cu ajutorul unui microelectrod din platină, folosit drept electrod indicator, este prezentat în figura 2.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

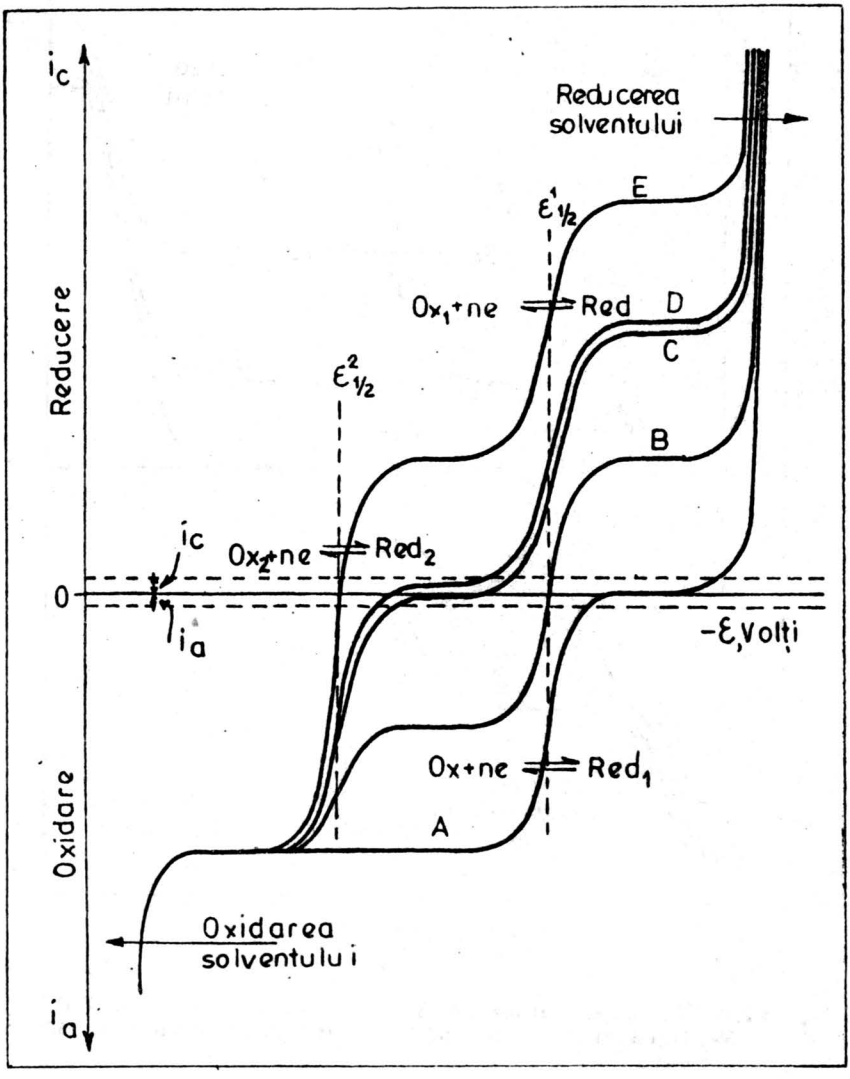


Figura 2.1. - Curbele intensitate-potențial pe durata titrării electrochimice care are la bază reacția redox $Red_1 + Ox_2 \rightleftharpoons Ox_1 + Red_2$. Grad de transformare n%: curba (1)-0%; curba (2)-25%; curba (3)-50%; curba (4)-75%; curba (5)-99%; curba (6)-100%; curba (7)-101%; curba (8)-125%; curba (9)-150%; curba (10)-175%.

Un alt exemplu, mai concludent pentru scopul materialului de față, l-ar putea constitui încercarea de determinare cantitativă a ionilor Hg^{2+}, la o concentrație de aproximativ 1.10^{-3} mol.L^{-1}, prin titrare cu o soluție de acid

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

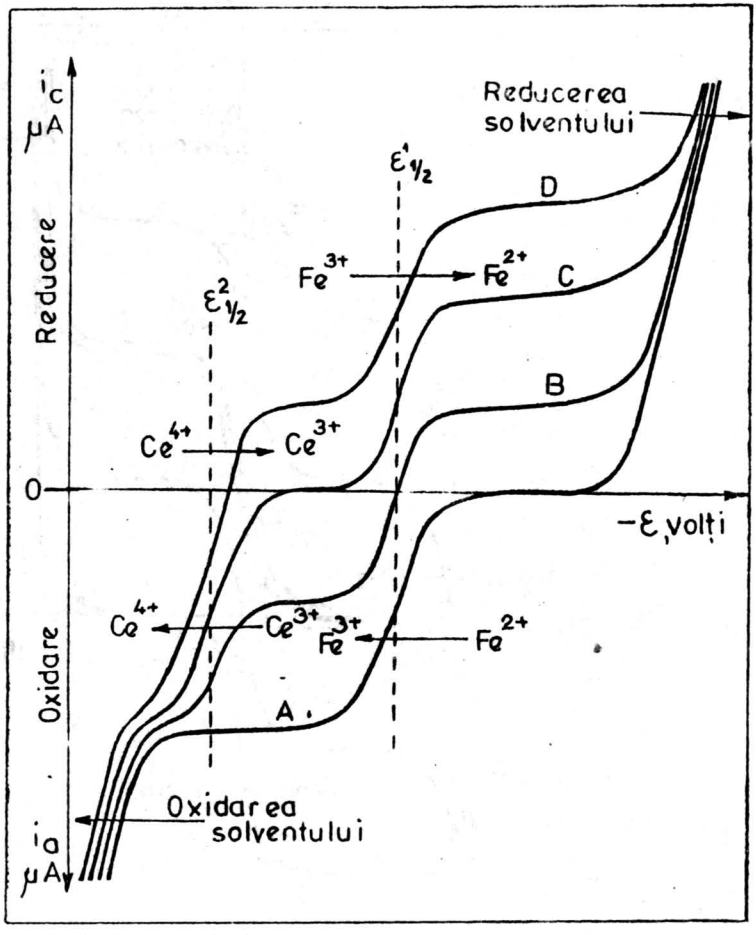


Figura 2.2. - Curbele teoretice i=f(ε) trasate în cursul titrării Fe^{2+} cu Ce^{4+}. Curba (1)-0%; curba (2)-50%; curba (2)-50%; curba (3)-100%; curba (4)-150%.

etilendiaminotetraacetic (EDTA, simbolizat prin YH_4). În acest scop trebuie să se aibă în vedere că formarea complexonatului de mercur se realizează în mediu bazic, motiv pentru care se va lucra în mediu tampon de amoniac - azotat de amoniu. Acest mediu asigură soluției un pH cuprins între valorile 9 și 10, și împiedică totodată precipitarea ionului Hg^{2+} sub formă de hidroxid. Prezența amoniacului asigură transformarea de fapt a ionului Hg^{2+} în ionul complex tetraamoniacal $Hg(NH_3)_4^{2+}$. Reacția de determinare va fi un transfer complexant, deci:

$$Hg(NH_3)_4^{2+} + H_4Y \rightleftharpoons HgY^{2-} + 4NH_4^+ \qquad (2.4)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru urmărirea acestei reacţii, drept electrod indicator va fi ales un electrod de mercur şi măsurătorile vor fi efectuate în raport cu un electrod saturat, drept electrod de referinţă (figura 2.3). Celula electrochimică utilizată este o celulă cu trei electrozi, cel de-al treilea electrod fiind tot un electrod de mercur (figura 2.3). Dacă soluţia tampon, amestecul NH_3 - NH_4NO_3, este introdusă în celula electrochimică la o concentraţie de 0,1 $mol.L^{-1}$, atunci

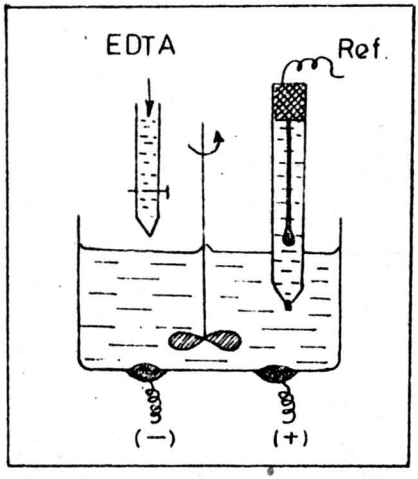


Figura 2.3. - Celulă cu trei electrozi utilizată pentru determinarea ionilor Hg^{2+} prin titrare electrochimică cu EDTA.

azotatul de amoniu din acest tampon va juca rol şi de electrolit suport, lucru care va asigura şi condiţiile realizării unui regim staţionar de difuziune. Oxigenul dizolvat în soluţia de analizat se îndepărtează prin barbotarea în această soluţie din celulă a unui curent de gaz inert. Înlăturarea oxigenului dizolvat din soluţie este obligatorie deoarece acesta este redus pe electrodul de mercur în două etape. Prima etapă implică reducerea oxigenului la apă oxigenată şi/sau ion hidroxil:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \text{ (în mediu acid)} \qquad (2.4)$$

cu $\varepsilon_{1/2}$=-0,500V faţă de ESC

$$O_2 + 2H_2O + 2e \longrightarrow H_2O_2 + 2HO^- \text{ (în mediu neutru sau alcalin)} \qquad (2.5)$$

A doua etapă de reducere implică reducerea oxidantului la ionul hidroxil sau apă:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \text{ (în mediu acid)} \qquad (2.6)$$

cu $\varepsilon_{1/2}$ =-0,500V la -1.300V faţă de ESC

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4HO^- \text{ (în mediu neutru sau alcalin)} \quad \textbf{(2.7)}$$

Cele două etape de reducere a oxigenului pe electrodul de mercur, prezentate prin ecuațiile (2.4) și (2.6), sînt ilustrate de voltamogramele prezentate în figura 2.4.

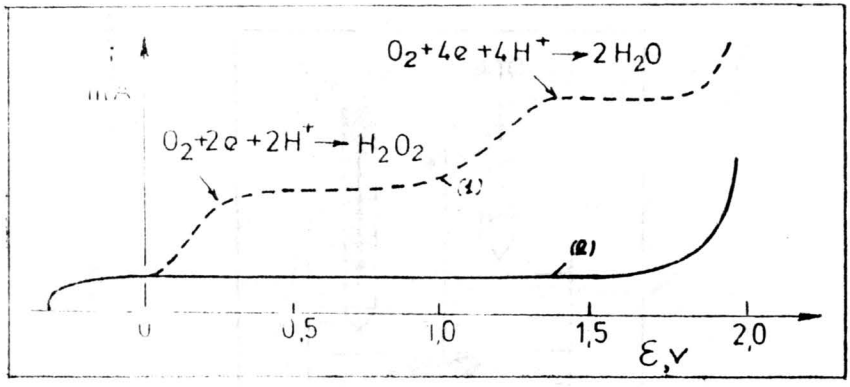


Figura 2.4. - Voltamograma corespunzătoare reducerii O_2 pe electrodul picător de mercur în K_2SO_4 0,1 mol.L^{-1} în H_2O. (1) soluție în care nu a fost îndepărtat O_2; (2) soluție în care a fost îndepărtat O_2.

Este deci evident că cele două complicații produse de reducerea oxigenului pot deranja reacția de electrod dacă aceasta nu este îndepărtat din soluție.

După îndepărtarea oxigenului din soluție se procedează la înregistrarea curbelor $i=f(\varepsilon)$, inițial pentru soluția care conține ionul Hg^{2+}, în condițiile impuse mai sus, și apoi după adăugarea a diferite cantități de reactiv de titrare, H_4Y se va obține astfel un fascicol de curbe $i=f(\varepsilon)$, așa cum este prezentat în figura 2.5., pentru diferite etape ale titrării. Soluția inițială de ioni $Hg(NH_3)_4^{2+}$, indică, așa cum arată situația prezentată în figura 2.5, pentru n=0%, o curbă $i=f(\varepsilon)$ cu un palier de reducere a cărui înălțime este proporțională cu concentrația ionului considerat în soluție (n reprezintă gradul de transformare a $Hg(NH_3)_4^{2+}$ în HgY^{2-}, exprimat în procente, pe durata titrării).

Luînd în considerație acum curba obținută pentru soluția la care s-a adăugat cantitatea stoechiometrică necesară complexării ionului Hg^{2+} sub formă de HgY^{2-} (punctul de echivalență) adică curba pentru gradul de transformare n=100%, se poate constata că:

- curba $i=f(\varepsilon)$ comportă și în acest caz o singură treaptă de reducere, dar cu un palier de difuziune caracterizat de o înălțime inferioară celei a curbei inițiale (n=0). Această diminuare a înălțimii palierului de difuzie se datorează faptului că ionii HgY^{2-} sînt mai voluminoși decît ionii $Hg(NH_3)_4^{2+}$, avînd un coeficient de difuzie mai mic;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

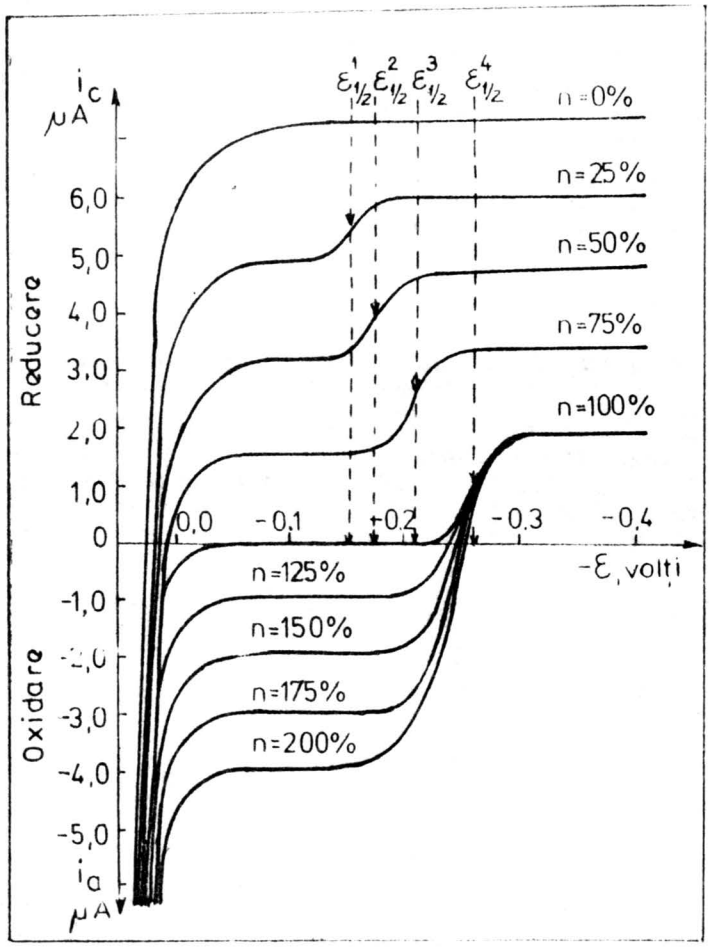


Figura 2.5. - Fasicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$ obținute la titrarea ionilor Hg^{2+} cu EDTA.

- curba $i=f(\varepsilon)$ astfel obținută este deplasată spre potențiale mai negative, lucru se explică prin aceea că stabilitatea ionului complex HgY^{2-} este mai mare decît cea a ionului complex $Hg(NH_3)_4^{2+}$.
- Luînd în considerare acum etapele intermediare ale titrării, de la n=0, la punctul de echivalență va conține cei doi ioni complecși ai mercurului în raporturi diferite și, ca atare, curbele $i=f(\varepsilon)$ vor prezenta două trepte de reducere. Înălțimea palierelor de difuziune pentru cele două trepte va fi funcție de concentrația în soluție a fiecăruia dintre cei doi ioni complecși.

După ce se depășește punctul de echivalență, înălțimea palierului de difuzie corespunzător reducerii ionului Hg^{2+} din complexul HgY^{2-} rămîne constantă deoarece toți acești ioni se găsesc în soluție sub formă de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

complexonat. Apare însă o nouă undă, de data aceasta, anodică, care se datorează oxidării mercurului din electrod în prezenţa excesului de complexon EDTA. Înălţimea acestei unde de oxidare este proporţională cu excesul de complexon adăugat.

În concluzie, se poate constata că pentru toate cazurile considerate, reacţiile chimice imaginate sînt însoţite de prezenţa fasciculelor de curbe $i=f(\varepsilon)$, fascicole reproductibile, deci speciile avute în vedere pot fi determinate pe cale electrochimică.

2.2.2. Alegerea metodei electrochimice de determinare a punctului de echivalenţă

Cele prezentate mai sus permit să se tragă concluzia că titrările electrochimice au la bază o reacţie chimică de titrare (neutralizare, redox, precipitare, complexare) care implică prezenţa a cel puţin unei specii electroactive (care se poate reduce sau oxida pe suprafaţa electrodului de lucru).

Deducerea formei curbelor de titrare potenţiometrică sau amperometrică, se face cu ajutorul fasciculelor de curbe $i=f(\varepsilon)$, obţinute într-un experiment de simulare a titrării.

Fascicolul de curbe intensitate-potenţial, descris de ecuaţia generală:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{K_{Red}}{K_{Ox}}\right) + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{I_{d,c} - I}{I - I_{d,a}}\right) =$$

$$= \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{I_{d,c} - I}{I - I_{d,a}}\right) \qquad (2.8)$$

obţinută pentru un proces reversibil (rapid) de electrod, poate servi în egală măsură şi la alegerea metodei de determinare a punctului de echivalenţă. În acest sens, principial sînt posibile două căi de determinare a punctului de echivalenţă, şi anume:

(a) Urmărirea variaţiei potenţialului unui electrod indicator la o intensitate a curentului ce străbate celula constantă, în funcţie de volumul de titrant adăugat pe durata operaţiei de titrare (în cazul de faţă - titrare potenţiometrică);

(b) Urmărirea variaţiei intensităţii curentului limită de difuzie, la potenţial constant aplicat electrodului indicator, în funcţie de volumul de titrant adăugat pe durata operaţiei de titrare (titrare amperometrică).

2.2.2.1. Deducerea formei curbei de titrare potenţiometrică

Pentru fiecare fază a operaţiei de titrare, fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$ permite să se determine valoarea potenţialului electrodului de lucru, la o valoare dată a intensităţii curentului impus. Pentru aceasta este suficient să se traseze

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pe diagrama ce reprezintă fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$ o dreaptă de ordonată $i=const.$, şi să se citească valorile potenţialului de electrod în punctele de intersecţie ale acestei drepte cu fiecare curbă a fascicolului $i=f(\varepsilon)$ în parte. În acest sens sînt posibile două situaţii:

- $i=0$, titrare potenţiometrică la curent nul sau titrare statopotenţiometrică;
- $i \neq 0$, titrare potenţiometrică la curent impus anodic ($i<0$), sau catodic ($i>0$)

1. Titrarea potenţiometrică la curent nul (titrarea statopotenţiometrică)

Se poate repera cu uşurinţă evoluţia potenţialului electrodului indicator pe durata titrării, direct pe diagrama care reprezintă fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$. Aceste potenţiale sînt de fapt potenţialele de echilibru. Trecînd acum pe abscisă valorile acestor potenţiale de echilibru şi pe ordonată valorile corespunzătoare gradului de transformare, n (vezi figura 2.6). Unind punctele de pe această diagramă se obţine astfel aşa numita **curbă de titrare potenţiometrică la curent nul.**

Această operaţie este schiţată grafic în figura 2.6, în care pentru obţinerea curbei de titrare în forma obişnuită, este suficient să se rotească partea de sus a figurii cu 90^0 în sensul arătat de săgeată.

Pentru exemplul considerat, acela al titrării ionului Hg^{2+} cu H_4Y în mediu tampon NH_3-NH_4NO_3, se constată că forma curbei de titrare este cea clasică şi că saltul de potenţial în jurul punctului de echivalenţă, pentru o concentraţie de 1.10^{-3} mol.L^{-1} este de aproximativ 100mV, ceea ce indică o precizie medie a determinării punctului de echivalenţă şi deci este posibilă determinarea mercurului sub formă de Hg^{2+} pe această cale.

Realizarea practică a titrării potenţiometrice la curent nul se face măsurînd variaţia potenţialului de echilibru al electrodului indicator după fiecare adaos de reactiv de titrare. Măsurarea variaţiei potenţialului de echilibru se efectuează cu ajutorul **metodei de compensaţie** (la curent nul). Titrarea potenţiometrică la curent nul nu afectează prin procese secundare de electrod, concentraţiile speciilor electroactive la suprafaţa electrodului de lucru, motiv pentru care mai poartă denumirea de **titrare statopotenţiometrică.**

2. Titrarea potenţiometrică la curent impus ($i \neq 0$)

Într-un mod cu totul asemănător deducerii formei curbei de titrare potenţiometrică la curent nul, se procedează şi pentru a deduce variaţia potenţialului electrodului de lucru la o intensitate $i=constant$, diferită de zero, şi deci în aceste condiţii se va obţine curbe de titrare potenţiometrică la curent impus. Valoarea absolută a intensităţii curentului impus trebuie să fie mică pentru ca electroliza soluţiei provocată de acst curent impus să nu modifice în mod însemnat concentraţia speciei electroactive la suprafaţa electrodului. Se folosesc în acest sens intensităţi ale curentului impus de ordinul de mărime a cîtorva microamperi. Oricum, chiar la o intensitate a curentului impus de acest ordin de mărime, pe electrod se produce o variaţie a concentraţiei speciei electroactive pe suprafaţa electrodului indicator, fapt pentru care acest fel de titrare se mai numeşte şi **titrare potenţiometrică cu electrod polarizat.**

În figura 2.7 este prezentată curba de titrare potenţiometrică la curent nul, forma normală şi formele derivate, în timp ce în figura 2.8 sînt prezentate comparativ curbele de titrare potenţiometrică pentru $i>0$; $i<0$ şi $i=0$. Se poate observa că cele trei curbe de titrare sînt curbe de tipul celor cu salt în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

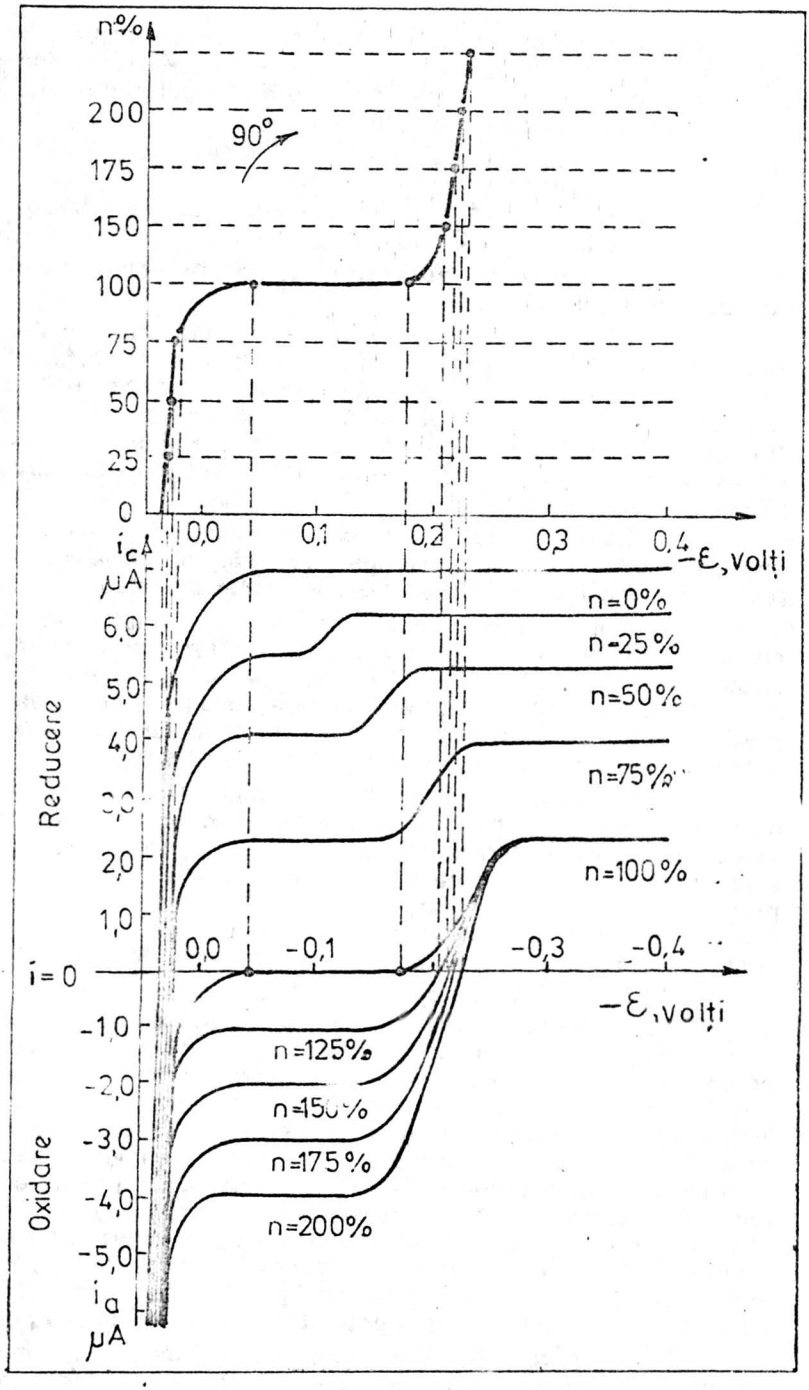


Figura 2.6. - Obținerea formei curbei de titrare potențiometrică la curent nul din fascicolul de curbe intensitate-potențial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

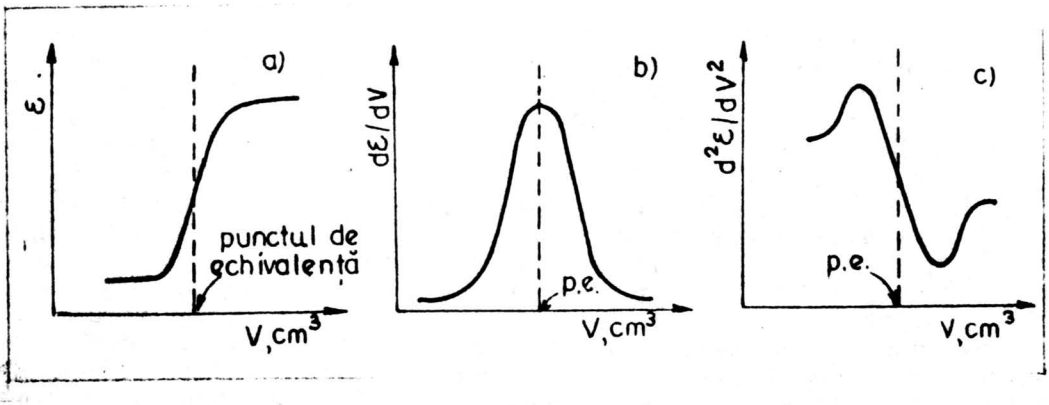


Figura 2.7.

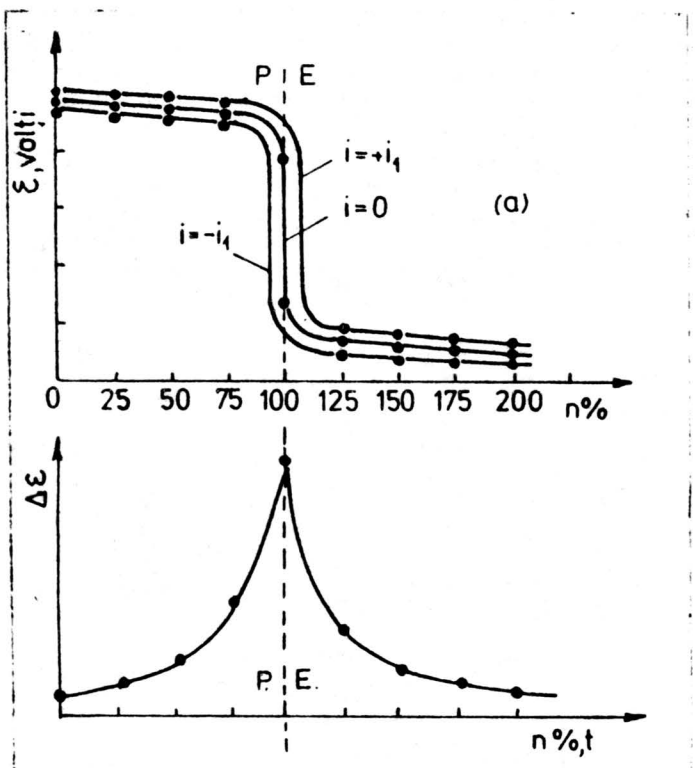


Figura 2.8. - *Curbele de titrare potențiometrică la curent nul și la curent impus anodic sau catodic (a), precum și forma curbei de titrare potențiometrică cu doi electrozi polarizați (b).*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

jurul punctului de echivalenţă, şi ele nu diferă semnificativ în ceea ce priveşte mărimea saltului de potenţial în jurul punctului de echivalenţă, deci nu se obţine o mărire a preciziei determinării punctului de echivalenţă. În plus, saltul de potenţial se produce înainte de echivalenţă pentru curba trasată la - i şi după punctul de echivalenţă pentru curba trasată la +i. În concluzie, este inutil să se lucreze la o intensitate impusă diferită de zero în cazul exemplului considerat.

Este interesat de observat totuşi că dacă se folosesc doi electrozi de lucru identici polarizaţi în sens contrar (unul parcurs de un curent +I, iar celălalt de un curent -i) şi se reprezintă grafic diferenţa de potenţial $\Delta\varepsilon$ dintre cei doi electrozi pe durata operaţiei de titrare în funcţie de gradul de transformare n%, se va obţine o curbă de forma celei prezentate în figura 2.8.b, curbă care prezintă un maxim ascuţit la echivalenţă. Se poate observa că titrarea cu doi electrozi polarizanţi, în exemplul considerat, la curbă de titrare al cărei maxim indică cu mai mare precizie punctul de echivalenţă. Metoda va fi deci mai corectă dar prezintă dezavantajul de a cere înregistrarea automată a curbei de titrare. Măsurarea punct cu punct a diferenţei $\Delta\varepsilon$ este dificilă deoarece maximul format este foarte ascuţit, el poate fi situat între două adaosuri de reactiv succesive şi deci greu de localizat. Dacă adăugarea reactivului de titrare pentru cazul utilizării a doi electrozi polarizaţi poate fi realizată cu viteză constantă, atunci curba de titrare poate fi obţinută reprezentînd grafic $\Delta\varepsilon$ în funcţie de timpul de de titrare, forma acesteia fiind asemănătoare celei prezentate în figura 2.8.b.

Aşa cum s-a arătat mai sus, adăugarea titrantului cu detecţie pe cale potenţiometrică a punctului de echivalenţă poate fi realizată şi automat, atît în titrarea potenţiometrică cu un singur electrod polarizant, cît şi în titrarea potenţiometrică cu doi electrozi polarizanţi. O reprezentare schematică a unui titrator automat modern, controlat de computer, este prezentată în figura 2.9. În

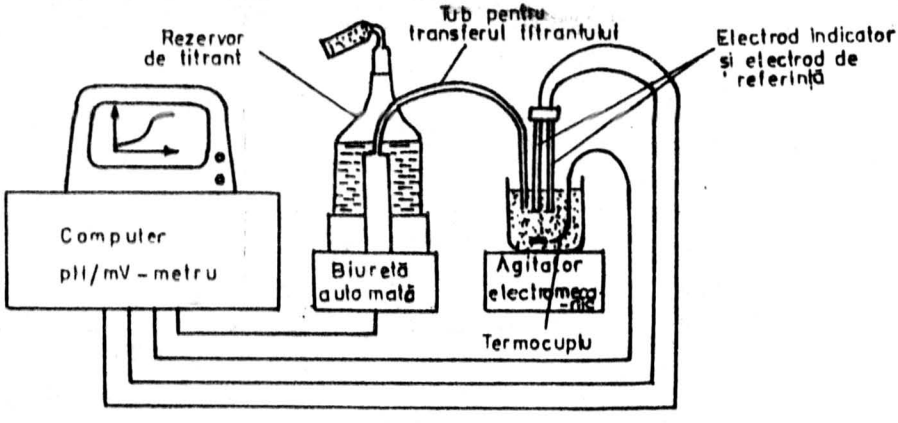


Figura 2.9. - Reprezentarea schematică a unui titrator automat modern.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cadrul unei asemenea instalații de titrare o biuretă automată cu piston poate adăuga rapid și continuu sau prin increment foarte mici, ca de exemplu de 1μ l, reactivul de titrare. De obicei, volumul unei asemenea biurete este divizat în 10.000 de pulsuri pentru adăugarea precisă a titrantului de la 0,001ml la 99,99ml., titrantul fiind delivrat în probă printr-un capilar. Celula electrochimică utilizată constă în mod obișnuit dintr-un electrod indicator și un electrod de referință, imersați în probă, care este agitată. Un termocuplu asigură controlul temperaturii pe durata măsurării. Tensiunea celulei este măsurată cu ajutorul unui pH/mV-metru. Computerul controlează componentele instalației de titrare și colectează datele. Curba de titrare este afișată pe ecranul unui terminal video, dar aceasta poate fi și înregistrată automat de către un instrument înregistrator sub forma normală sau ca derivata întîia a acesteia.

Titrările realizate pe cale potențiometrică sînt cele mai vechi și cele mai cunoscute, în particular, cele care au la bază reacții de neutralizare și reacții de oxido-reducere. Titrările potențiometrice acidobazice pot fi realizate cu un electrod de sticlă ca electrod indicator și un electrod de referință potrivit. Titrarea acizilor și bazelor tari cu un titrant tare potrivit este relativ simplă deoarece aceștia prezintă o modificare mare și abruptă a pH-ului în jurul punctului de echivalență. De notat însă că modificarea pH-ului la echivalență scade cînd tăria acidului sau bazei titrate scade. Lucrările se petrec similar și atunci cînd concentrația speciei titrate sau a titrantului scade. Pentru titrarea unui acid tare sau a unei baze tari cu un titrant tare, concentrația substanței titrate trebuie să fie mai mare decît 3.10^{-4}mol.L^{-1} pentru a se obține o precizie de 0,1%. Dacă o precizie de 1% este suficientă atunci concentrația poate fi scăzută cu un ordin de mărime.

Pentru titrarea unui acid slab cu o bază tare, produsul concentrației acidului și constanta sa de disociere, Ka, trebuie să fie mai mare decît aproximativ 10^{-7} pentru realizarea unei precizii de 0,1% și de aproximativ 10^{-9} pentru o precizie de 1%. Avînd în vedere aceste specificații, conținutul de acid acetic poate fi determinat prin titrare potențiometrică cu hidroxid de sodiu, iar amestecul de carbonat și bicarbonat poate fi analizat prin titrare cu acid clorhidric.

Titrarea potențiometrică a agenților oxidanți sau reducători poate fi realizată punînd proba de titrare într-o semi-celulă sau într-o celulă electrochimică, în care electrodul indicator tipic este un electrod "inert" asemenea unui fir sau unei plăcuțe din platină care este utilizat pentru urmărirea potențialului soluției; celula este complexată cu un electrod de referință potrivit asemenea electrodului de calomel saturat.

Astfel, în titrarea unei substanțe reducătoare asemenea Fe^{2+} cu o soluție standard a unei substanțe oxidante asemenea MnO_4^- sau Ce^{4+}, potențialul soluției la echilibru este dat de fiecare dintre potențialul formal al cuplului titrat și raportul activităților formelor sale oxidată și redusă, sau de potențialul formal al substanței și raportul formelor sale oxidată și redusă. Pentru o utilizare analitică a titrării, sistemul format din titrant și substanța titrată reacționează rapid și cel puțin unul dintre cuplurile de electrod este reversibil la electrodul indicator.

Exemple tipice ale aplicațiilor includ titrarea ionilor feroși cu ioni permanganat; titrarea As(III) cu bromat; determinarea acidului cu iodură; determinarea compușilor organici asemenea compușilor azo-, nitro- și nitrozo- și a chinonelor cu ionul cromos.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dată fiind marea varietate a electrozilor ion-selectivi disponibili comercial, titrările potenţiometrice implicînd reacţii de precipitare sau de complexare a ionilor, sînt larg utilizate. Astfel, halogenurile, cianura, sulfocianura, sulfura, cromatul şi tiolii pot fi titraţi cu azotat de argint, utilizînd un electrod potrivit pe bază de sulfură de argint, ionul Ag^+ poate fi titrat cu iodură de sodiu. Mai mulţi ioni metalici pot fi titraţi cu soluţie standard de EDTA utilizînd un electrod potrivit şi posibil cu adăugarea unui reactiv indicator. Molibdatul, selenura, sulfatul, telulura şi wolframatul pot fi titraţi cu perclorat de plumb şi un electrod de plumb. Aluminiul, litiul, fosfatul, diferite pămînturi rare şi zirconatul pot fi titrate cu fluorură. În general, limita de detecţie în aceste titrări potentrometrice este cuprinsă între 10^{-3} şi 10^{-4}mol.L^{-1}.

2.2.2.2. Deducerea formei curbei de titrare amperometrică

Ca şi în cazul titrării potenţiometrice, pentru fiecare etapă a titrării amperometrice, fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$ permite să se evalueze şi valorile intensităţii curentului limită de difuzie la o valoare a potenţialului electrodului indicator impusă şi constantă. Practic, se impune o diferenţă de potenţial între cei doi electrozi ai celulei electrochimice utilizate. Şi în cazul titrării amperometrice se poate lucra cu un electrod indicator şi un electrod de referinţă sau cu doi electrozi indicatori.

(a) Titrarea amperometrică cu un electrod indicator şi un electrod de referinţă

Deoarece unul dintre electrozii celulei electrochimice utilizate este un electrod de referinţă (care are potenţialul constant), alegerea valorii $\Delta\varepsilon$ se reduce de fapt la valoarea potenţialului care trebuie impusă electrodului indicator. Şi de această dată se va reconsidera fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$, obţinut pentru titrarea ionului Hg^{2+} cu H_4Y, în mediu tampon de $NH_3+NH_4NO_3$. Pentru ca valorile măsurate ale intesităţii curentului să fie proporţionale cu concentraţiile ionului de analizat, se va alege o valoare a potenţialului aplicat electrodului de lucru care să fie situată pe unul din palierele de difuzie ale curbelor $i=f(\varepsilon)$ obţinute. Se poate astfel impune, de exemplu, electrodului indicator, un potenţial ε =-0,025V faţă de ESC. Astfel se translatează pe diagramă o verticală de abcise ε =-0,025V şi se translatează punctele de intersecţie ale acesteia cu curbele $i=f(\varepsilon)$, în funcţie de gradul de transformare, n%, pe o altă diagramă, aşa cum se poate observa în figura 2.10. Se obţine astfel prin unirea punctelor obţinute pe a doua diagramă o curbă de titrare formată din două segmente de dreaptă care formează între ele un unghi al cărui vîrf marchează punctul de echivalenţă. Tot aşa de bine se poate lucra şi la o valoare a potenţialului impus electrodului indicator, plasată în regiunea celuilalt palier de difuzie (ε =-0,250V), de data aceasta, al doilea segment al curbei de titrare este paralel cu axa absciselor. Curba aceasta marchează tot atît de bine punctul de echivalenţă.

Trebuie remarcat faptul că dacă în cazul titrărilor potenţiometrice curba de titrare este o curbă cu salt în jurul punctului de echivalenţă, deci cu formă de S, în cadrul titrărilor amperometrice sînt caracteristice curbele de titrare cu modificarea pantei de variaţie a curentului limită de difuzie în jurul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

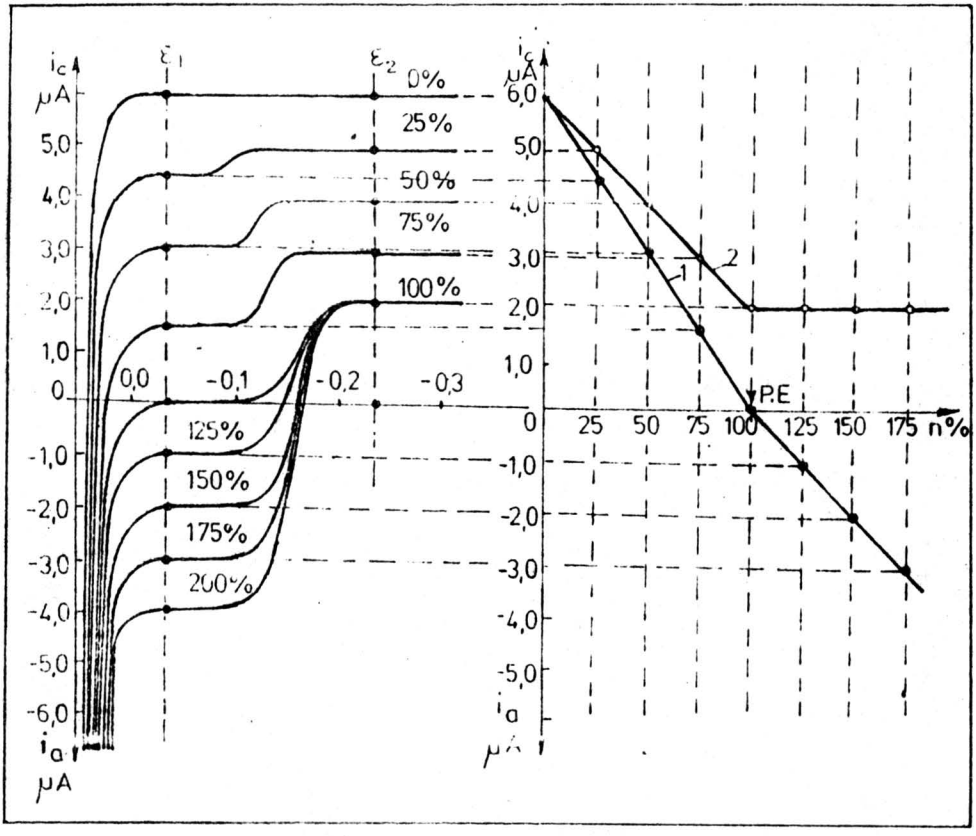


Figura 2.10. - Deducerea formei curbei de titrare amperometrică cu un singur electrod indicator, cu ajutorul fasciculelor de curbe $i=f(\varepsilon)$.

punctului de echivalenţă, deci sînt formate din două porţiuni liniare cu pante diferite, modificarea pantei făcîndu-se la echivalenţă. Referitor la forma curbei de titrare trebuie asociată cu electroactivitatea participanţilor la reacţia de titrare la un anumit potenţial impus electrodului de lucru. Astfel, dacă ionul de dozat este electroactiv, intensitatea curentului limită de difuzie va scădea pînă la echivalenţă, iar după echivalenţă, în cazul în care titrantul este inactiv electrochimic, intensitatea curentului rămîne constantă.

Dacă atît ionul de determinat cît şi titrantul sînt electroactivi (ambii se reduc sau se oxidează) la electrodul indicator, intensitatea curentului limită de difuzie descreşte la punctul de echivalenţă, apoi va creşte. Dacă numai titrantul este electroactiv, atunci curentul limită de difuzie este mic şi rămîne constant pînă la echivalenţă, crescînd apoi după echivalenţă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deşi curbele de titrare se compun din segmente de dreaptă a căror intersecţie, în principiu, coincide cu punctul de echivalenţă, practic, în apropierea punctului de echivalenţă curbele de titrare apar rotunjite, abaterea de la liniaritate fiind dependentă de constantele de echilibru ale reacţiilor de titrare. Punctul de echivalenţă se poate obţine în acest caz prin exploatarea porţiunilor liniare sau prin calcul (vezi figura 2.11)

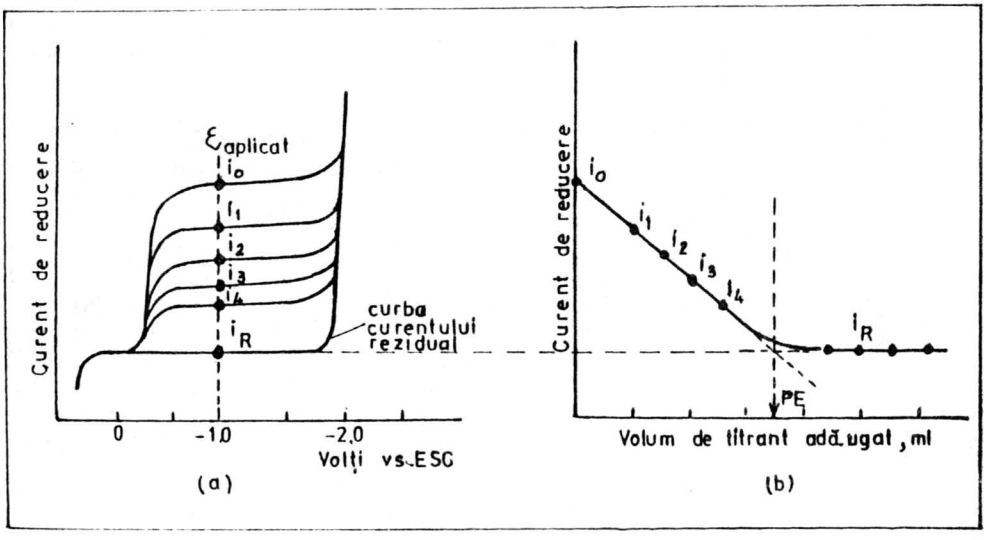


Figura 2.11. - Fascicolul de curbe i=f(ε) şi curba de titrare amperometrică cu un singur electrod indicator a Pb^{2+} cu soluţie de Na_2SO_4. (a) fascicolul de curbe i=f(ε) obţinute pentru reducerea Pb^{2+} pe un electrod de mercur, în diferite faze ale titrării. (b) curba de titrare amperometrică rezultată din curenţii măsuraţi (i_o, i_1, i_2...), la un potenţial aplicat electrodului indicator de aproximativ -1,0 V .ESC.

Aparatura utilizată în titrările amperometrice este, în general, simplă.

Se pot folosi în acest sens montaje polarografice cu un singur electrod polarizabil şi un electrod de referinţă sau cu doi electrozi polarizabili (titrarea biamperometrică). Drept electrod polarizabil sau electrod de lucru poate fi folosit electrodul picător de mercur, dar şi microelectrozi solizi confecţionaţi din platină, aur, grafit sau materiale semiconductoare. În cazul electrozilor solizi, condiţiile regimului staţionar de difuziune se asigură fie prin agitarea mecanică a soluţiei, fie prin rotirea sau vibrarea electrodului. Electrozii solizi sînt potriviţi, în general pentru înregistrarea curenţilor anodici, dar pot fi utilizaţi şi pentru studierea proceselor catodice atunci cînd produsul de reacţie este solubil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pe cale amperometrică se poate indica punctul de echivalenţă al reacţiilor de precipitare, oxido-reducere, cu formare de complecşi cît şi cel al celor de neutralizare.

(b) Titrarea amperometrică cu doi electrozi indicatori sau titrarea biamperometrică

Dacă cei doi electrozi indicatori sînt identici din punct de vedere chimic şi fizic şi sînt străbătuţi de curenţi de acelaşi intensitate, în cursul titrării la ε =constant, unul dintre electrozi va funcţiona drept anod, iar celălalt drept catod, anodului corespunzîndu-i jumătatea anodică a fascicolului de curbe $i=f(\varepsilon)$, iar catodului îi corespunde jumătatea catodică a fascicolului. Este necesară apoi alegerea valorii $\Delta\varepsilon$, care trebuie impusă pentru a se obţine o curbă de titrare $I_{\Delta\varepsilon}=f(n)$ cu o formă convenabilă determinării punctului de inflexiune. Pentru aceasta se procedează în felul următor: se copiază pe hîrtie de calc fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$ obţinut pentru diferitele faze ale titrării şi se pliază de-a lungul axei absciselor. Se va obţine astfel o imagine în care fiecare curbă $i=f(\varepsilon)$ are un punct de întoarcere pe axa potenţialelor. Se repereză apoi pe fiecare curbă ordonata $(I)_{\Delta\varepsilon}$ corespunzînd locului unde cele două branşe ale curbei sînt distanţate cu valoarea $\Delta\varepsilon$ aleasă. Toate aceste valori $(I)_{\Delta\varepsilon}$ astfel reperate se transpun apoi într-un grafic $(I)_{\Delta\varepsilon}=f(n)$, figura obţinută constituind **curba de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori.**

Forma curbei de titrare biamperometrică depinde de electroactivitatea speciei titrate şi a titrantului la electrod (figura 2.12). Astfel, cînd şi specia titrată cît şi titrantul dau unde reversibile (sînt electroactive), curba

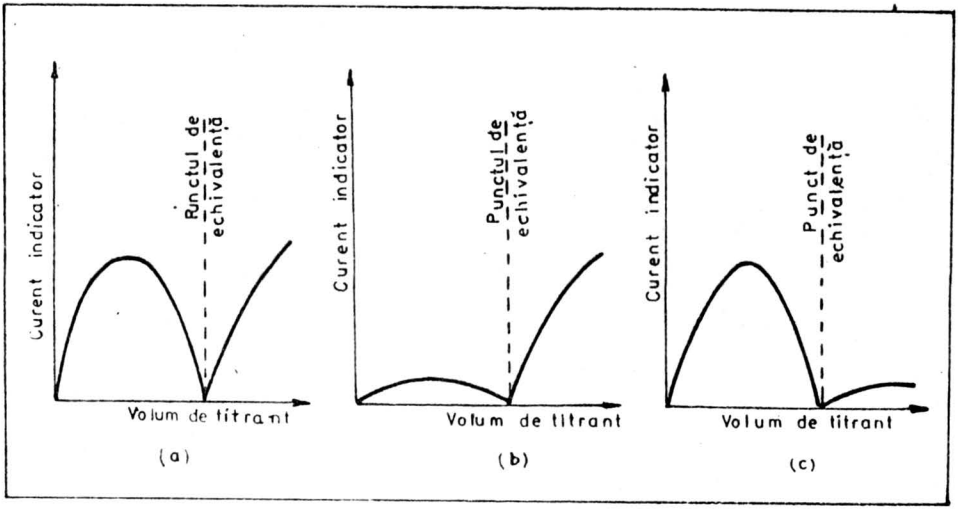


Figura 2.12. - Curbe de titrare cu doi electrozi polarizaţi. (a) atît titrantul cît şi specia titrată prezintă curbe voltametrice reversibile; (b) specia titrată evoluează ireversibil iar titrantul evoluează reversibil; (c) specia titrată evoluează reversibil şi titrantul evoluează ireversibil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de titrare este prezentată în figura 1.12.a. Cînd specia titrată nu este electroactivă, iar titrantul este electroactiv curba de titrare va avea forma din figura 1.12.b., iar dacă titrantul este neelectroactiv, curba de titrare biampermetrică va avea forma din figura 2.12.c.

(c) Aplicaţii ale titrărilor amperometrice. Caracteristici

Dacă stoechiometria reacţiei de titrare este cunoscută şi reproductibilă, titrările amperometrice sînt cu siguranţă mai exacte şi precise decît analizele voltametrice directe. Precizia şi exactitatea de ordinul a cîtorva zecimi de procent sînt posibile de atins la soluţii suficient de concentrate (aproximativ 10^{-4} mol.L^{-1} sau mai mari). Precizia şi exactitatea sînt afectate în primul rînd de erorile implicate de standardizarea tritantului şi de măsurarea volumului de titrant delivrat, precum şi de modificările abrupte ale intensităţii curentului în jurul punctului de echivalenţă. Creşterea exactităţii se realizează, bineînţeles, minimalizînd corecţia pentru o anumită variaţie a volumului pe durata titrării. Aparatele pentru realizarea titrărilor amperometrice, aşa cum s-a arătat anterior, sînt relativ simple şi nu necesită calibrări prealabile. Dezavantajul lor primar în raport cu titrările potenţiometrice îl constituie timpul necesar realizării unei titrări şi efortul implicat în prepararea şi stocarea soluţiilor standard.

În prezent, în literatura de specialitate există numeroase aplicaţii ale titrărilor amperometrice. În acest sens, cel mai important şi obişnuit titrant este ionul Ag^+, sub formă de soluţie de azotat de argint, cuplat cu un electrod indicator rotitor din platină. Ioni asemenea cianurii, tetrafeniliboratului, diferitelor sulfuri; de asemenea, pot fi titrate clorura, bromura şi iodura individual şi în amestec.

Un alt titrant amperometric este soluţia de bromură, care suferă reacţii de oxido-reducere stoichiometrice cu mai multe substanţe asmenea As(III), Sb(III), sărurilor de amoniu şi altele.

În concluzie, pe baza celor discutate mai sus, se poate arăta că folosind fascicolul de curbe $i=f(\varepsilon)$, au fost găsite posibilităţile de punere la punct a unor metode indirecte, deci a unor tehnici cu titrare electrochimică în condiţiile regimului staţionar de difuziune. Pentru exemplul concret de reacţie imaginată, cea de determinare a ionilor Hg^{2+} prin titrare cu EDTA, în mediu tampon de NH_3-NH_4NO_3 a rezultat că:

- titrarea potenţiometrică la curent nul poate fi realizată cu o precizie satisfăcătoare, forma curbei de titrare fiind cea cunoscută,sigmoidă;
- titrarea potenţiometrică cu doi electrozi polarizaţi conduce la o curbă de titrare sub formă de maxim foarte ascuţit, ceea ce necesită un instrument de înregistrare automată, tehnica măsurării punct cu punct nefiind indicată într-un astfel de caz;
- titrarea cu un electrod indicator sau cu doi electrozi indicatori conduce la curbe de titrare pe care punctul de echivalenţă se poate determina cu o bună precizie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3. Potenţiometria directă la curent nul. (statopotenţiometria)

Potenţiometria la curent nul este folosită atît în realizarea titrărilor potenţiometrice (determinării indirecte) cît şi în măsurări directe, în care concentraţia speciei electroactive de interes este calculată din valoarea potenţialului unui electrod indicator reversibil în raport cu această specie (electrodul indicator). În măsurările potenţiometrice directe pot fi folosiţi drept electrozi indicatori, în general, numai electrozii al căror potenţial respectă ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) \qquad (2.9)$$

În principiu, în potenţiometria directă, dacă pentru specia de analizat considerată a fi ionul M^{z+}, există un electrod indicator pentru care se poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \qquad (2.10)$$

măsurînd potenţialul electrodului indicator, ε , şi cunoscînd valoarea potenţialului standard formal, ε^{01} , se poate calcula, în principiu, concentrarea $[M^{z+}]$. Variaţia potenţialului electrodului indicator în raport cu variaţia logaritmului concentraţiei speciei ionice M^{z+}, exprimată prin: $\Delta\varepsilon/\Delta \ln [M^{z+}]$ se numeşte răspunsul electrodului. Se poate scrie deci:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \ln [M^{z+}]} = \frac{RT}{zF} \quad \text{(volţi)} \qquad (2.11)$$

La 25°C, răspunsul unui electrod care respectă legea lui Nernst, va fi:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \log [M^{z+}]} = \frac{0{,}05916}{z} \quad \text{(volţi)} \qquad (2.12)$$

Aşa cum s-a arătat mai sus, majoritatea electrozilor folosiţi în potenţiometria directă la curent nul sînt caracterizaţi de un răspuns nernstian, conform ecuaţiei (2.12). Există însă electrozi care nu prezintă un răspuns nernstian, dar care pot totuşi să fie folosiţi în potenţiometria directă. Astfel de electrozi necesită totdeauna o etalonare prealabilă. Există, de asemenea, electrozi care nu numai că nu au un răspuns nernstian, dar la care răspunsul lor se modifică în timp. Folosirea acestor electrozi cere o repetare a etalonării în timp, cel mai indicat înaintea efectuării fiecărei serii de măsurători.

Problema cea mai delicată în potenţiometrie o constituie faptul că potenţialul de electrod descris de ecuaţia (2.10) nu poate fi măsurat direct (imposibilitate de ordin fizic) nu poate fi măsurată decît tensiunea unei celule electrochimice în care electrodul indicator (electrodul pe suprafaţa căruia se produce reacţia electrochimică) este cuplat cu un electrod de referinţă, prin urmare se poate măsura numai variaţia potenţialului electrodului indicator. În aceste condiţii, pe cale potenţiometrică, se va măsura tensiunea şi respectiv variaţia pentru o celulă electrochimică, tensiune care poate fi descrisă în primă aproximaţie sub forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} \qquad (2.13)$$

unde: ε_{ind} reprezintă potențialul electrodului pe suprafața căruia se realizează reacția de oxidare sau de reducere (electrod de lucru sau indicator), iar

ε_{ref} reprezintă potențialul electrodului față de care se măsoară variația potențialului electrodului indicator, deci al electrodului de referință.

2.3.1. Celule electrolitice utilizate în potențiometria electroanalitică

Așa cum s-a precizat anterior, potențialul unui electrod nefiind accesibil experimental, se măsoară de fapt tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice. Corelarea acestei tensiuni cu concentrațiile speciilor electroactive prezente în soluția din celulă permite punerea la punct a metodelor potențiometriei directe și indirecte de analiză, dar și determinarea constantelor de echilibru, permițînd astfel studierea proceselor electrochimice ce au loc în cele două semicelule ale celulei electrochimice.

În mod obișnuit pentru măsurările potențiometrice realizate în scopuri electroanalitice, se utilizează două tipuri de celule: **celule fără joncțiune și celule cu joncțiune lichidă.**

2.3.1.1. Celule fără joncțiune lichidă

Sînt denumite și celule fără transport sau celule fără difuziune, și sînt alcătuite din doi electrozi reversibili în raport cu ioni diferiți, imersați în aceeași soluție. De exemplu, în celula fără difuziune:

$$\underset{(1)}{Ag,AgCl} \mid \underset{(2)}{Cl^-,H^+ \mid H_2\ (1atm)} \mid Pt, \qquad (2.14)$$

electrodul (1) este un electrod de Ag, AgCl reversibil în raport cu ionul Cl^-, iar electrodul (2) este un electrod de hidrogen reversibil în raport cu ionii H^+, care se găsesc imersați în aceeași soluție (aceeași fază a celulei). Potențialele electrozilor (1) și (2), conform legii lui Nernst, sînt descrise de ecuațiile:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (2.15)$$

și

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (2.16)$$

Tensiunea celulei considerate (2.14) poate fi scrisă deci:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_d - \varepsilon_s = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 =$$

$$= \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = \varepsilon_{cel}^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) \qquad (2.17)$$

unde $\varepsilon_{cel}^0 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0$ și reprezintă tensiunea standard a celulei (2.14)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă într-o serie de măsurări concentrația ionului Cl^- este menținută constantă, semicelula Ag, AgCl I Cl^-, adică electrodul (1), are rol de electrod de referință și ε_1 rămîne constant. În aceste condiții, tensiunea celulei se poate exprima prin expresia:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (2.18)$$

la care $\varepsilon^{01} = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0$. Pentru cazul considerat, $\varepsilon_2^0 = 0$ deoarece electrodul (2) este un electrod de hidrogen.

Deoarece potențialele de electrod sînt funcții de activități și nu de concentrații, prin urmare, relațiile (2.15) și (2.16) sînt valabile și pentru lucrul cu concentrații numai în condițiile în care coeficienții de activitate ai speciilor chimice implicate rămîn constanți pe toată gama de măsurări. Pentru a asigura respectarea acestei condiții, în soluția din celulă trebuie introdus un electrolit indiferent (de exemplu KNO_3) în concentrație predominantă în raport cu concentrația ionilor H^+, care urmează să fie determinați cu ajutorul relației (2.18). Folosirea relației (2.18) pentru determinarea $[H^+]$ necesită deci măsurarea tensiunii ε_{cel} și cunoașterea prealabilă a lui ε^{01}, care, pentru un anumit mediu ionic se determină cu ajutorul unei soluții cu activitate cunoscută.

Așa cum s-a precizat anterior, în celula (2.14) electrolitul de argint-clorură de argint are rol de electrod de referință, iar cel de hidrogen este electrodul indicator al ionului care se analizează. Ca electrozi indicatori în celulele fără difuziune pot fi folosiți electrozi metalici, electrozii de amalgam, electrozii redox, etc..

Celule de tipul

$$Ag,\ AgX\ I\ X^-, M^{z+}\ I\ M\text{-}Hg \qquad (2.19)$$

$$Hg\ I\ Hg_2Cl_2\ I\ Cl^-, M^{z+}\ I\ M\text{-}Hg \qquad (2.20)$$

sînt adesea utilizate pentru determinarea cantitativă a ionilor metalici M^{z+}. În aceste celule X^- poate fi Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-.

Ca o concluzie, se poate scoate în evidență că celulele fără joncțiune lichidă permit realizarea unor măsurări potențiometrice foarte precise, dar prezintă inconveniente de ordin practic, ca de exemplu:

- este necesară determinarea în prealabil a tensiunii standard ε^{01} a celulei;
- cer un timp relativ mare pentru atingerea echilibrului pe suprafața electrodului de referință care este imersat direct în soluția de analizat. Acest electrod fiind de speța a doua și implicînd deci un compus greu solubil, va fi necesar să satureze soluția la valoarea hotărîtă de concentrația ionului comun existent în soluție (de exemplu, Cl^-);
- necesită adăugarea unui electrolit indiferent la o concentrație predominantă în raport cu ionul cercetat pentru a asigura rămînerea constantă a coeficienților de activitate pe toată gama de măsurări;
- necesită utilizarea unor reactivi puri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3.1.2. Celule cu joncţiune lichidă

Denumite şi celule cu transport sau cu difuziune, sînt formate din două semicelule ce conţin electrozi identici sau diferiţi, imersaţi în soluţii diferite de electroliţi. Cele două soluţii de electroliţi pot fi în contact direct sau prin intermediul unei punţi electrolitice (o soluţie a unui electrolit, alegerea acestuia fiind condiţionată de procesele de difuziune).

Lingane a clasificat joncţiunile lichide în trei tipuri:

(1) Două soluţii ale aceluiaşi electrolit dar la concentraţii diferite, asemenea celei prezentate schematic în figura 2.13.a.

(2) Două soluţii avînd aceleaşi concentraţii ale unor electroliţi indiferenţi diferiţi dar cu un ion comun, asemenea celui din figura 2.13.b;

(3) Două soluţii care nu satisfac nici una din condiţiile (1) sau (2), de exemplu, cea prezentată în figura 2.13.c.

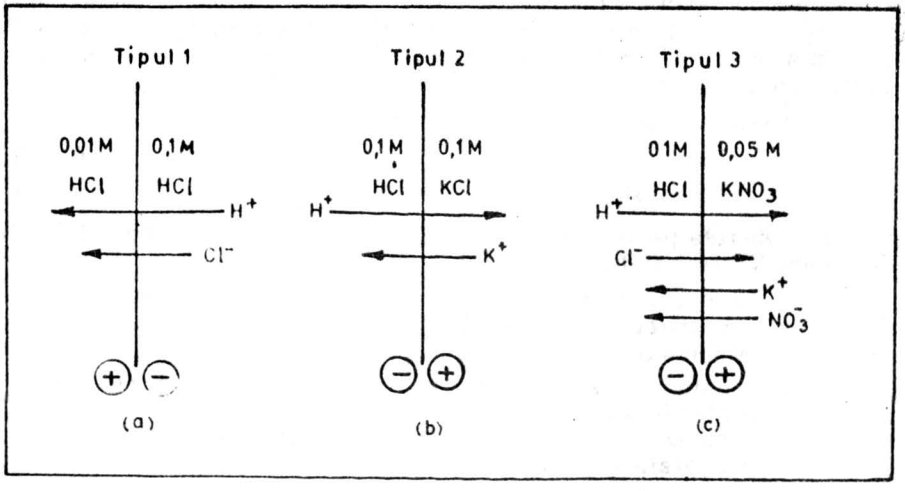


Figura 2.13. - Tipuri de joncţiuni lichide. Săgeata indică direcţia transferului net pentru fiecare ion şi lungimea lor indică mobilităţile diferite. Polaritatea potenţialului este indicată în fiecare caz.

Pentru exemplificare, în cazul următoarelor celule electrochimice:

$$Pt \mid H_2(1atm) \mid H^+, Cl^- \underset{(1)}{\mid\mid} Cl^-, H^+ \underset{(2)}{\mid} H_2\ (1atm) \mid Pt \qquad (2.21)$$

$$Zn \mid Zn^{2+}, SO^{2-}_4 \underset{(1)}{\mid\mid} SO^{2+}_4, Cu^{2+} \underset{(2)}{\mid} Cu \qquad (2.22)$$

$$Pt \mid H_2\ (1atm) \mid H^+, Cl^- \underset{(1)}{\mid\mid} KCl \underset{(3)}{\mid\mid} H^+, Cl^- \underset{(2)}{\mid} H_2(1atm) \mid Pt \qquad (2.23)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M \mid M^{z+}, X^{z-} \parallel H^+, Cl^- \mid H_2(1atm) \mid Pt \qquad (2.24)$$

(1) (3) (2)

Aşa cum s-a precizat mai sus, cele două soluţii (1) şi (2) din fiecare din cele patru celule exemplificate se pot afla în contact direct, (2.21), (2.22), sau prin intermediul unei punţi de electrolit, ca în cazul celulelor (2.23) şi (2.24). În ambele cazuri joncţiunea lichidă (suprafaţa de separare între două soluţii) este reprezentată prin intermediul a două bare verticale.

În cazul celulelor electrochimice cu joncţiune lichidă, interpretarea rezultatelor experimentale este uşurată aparent, deoarece se pot lua în considerare în mod separat procesele care au loc pe fiecare electrod. Totuşi, aici trebuie acordată o atenţie deosebită **tensiunii de difuzie**, $\varepsilon_{//}$, care apare la interfaţa unde au loc procesele de difuzie ale ionilor la zona de contact dintre cele două soluţii. Viteza de difuzie a fiecărui ion este, funcţie de mobilitatea ionilor în cele două soluţii, la suprafaţa de contact dintre acestea se formează un **strat dublu electric** (figura 2.13) în care distribuţia inegală a sarcinilor pozitive şi negative provoacă apariţia unei diferenţe de potenţial, $\varepsilon_{//}$, cunoscută sub denumirea de **tensiune de difuziune**. Această tensiune de difuziune nu este o tensiune de echilibru deoarece procesul de difuzie este un proces continuu, tinzînd să anuleze gradientul de concentraţie referitor la fiecare ion prezent în sistem. Datorită acestui fapt, tensiunea de difuziune pentru joncţiunile libere (contact direct între soluţii diferite) variază în timp. Pe de altă parte, tensiunile de difuzie pot avea valori foarte mari, de ordinul de mărime a zecilor de milivolţi. În tabelul 2.1. sînt prezentate valorile tensiunii de difuzie, $\varepsilon_{//}$, pentru cîteva joncţiuni lichid - lichid, iar în figura 2.14 este prezentată variaţia tensiunii $\varepsilon_{//}$

Tabelul 2.1. - Valorile tensiunilor de difuziune, $\varepsilon_{//}$, pentru cîteva joncţiuni lichide.

Joncţiunea: Soluţie X I KCl (sat).

Soluţia X	$\varepsilon_{//}$ mV	Soluţia X	$\varepsilon_{//}$ mV
HCl 1M	+14,1	CH_3COOH 0,05M + CH_3COONa 0,05M	+2,4
HCl 0,1M	+4,6	CH_3COOH 0,01M + CH_3COONa 0,01M	+3,1
HCl 0,01M	+3,0	KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M	+1,9
HCl 0,01M + NaCl 0,09M	+1,9	$NaHCO_3$ 0,025M + Na_2CO_3 0,025M	+1,8
HCl 0,01M + KCl 0,09M	+2,1	Na_2CO_3 0,25M	+2,0
KCl 0,1M	+1,8	Na_2CO_3 0,01M	+2,4
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0,1M	+3,8	Na_3PO_4 0,01M	+1,8
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0,05M	+3,3	NaOH 0,01M	+2,3
$KH_3(C_2O_4)_2$ 0,01M	+3,0	NaOH 0,05M	+0,7
KH C_2O_4 0,1M	+2,5	NaOH 0,1M	-0,4
KH ftalat 0,05M	+2,6	NaOH 1M	-8,6
KH_2 citrat 0,1M	+2,7	KOH 0,1M	-0,1
KH_2 citrat 0,02M	+2,9	KOH 1M	-6,9

Joncţiunea: Soluţie X I KCl 0,1M

Soluţia X	$\varepsilon_{//}$ mV
HCL 0,1M	+ 26,9
HCl 0,01M	+ 9,1
NaOH 0,1M	- 19,2
NaOH 0,01M	-4,5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru joncțiunea dintre o soluție de HCl 0,1mol.L^{-1} și KCl 0,1mol.L^{-1} și concentrația KCl dintr-o punte de sare de conexiune.

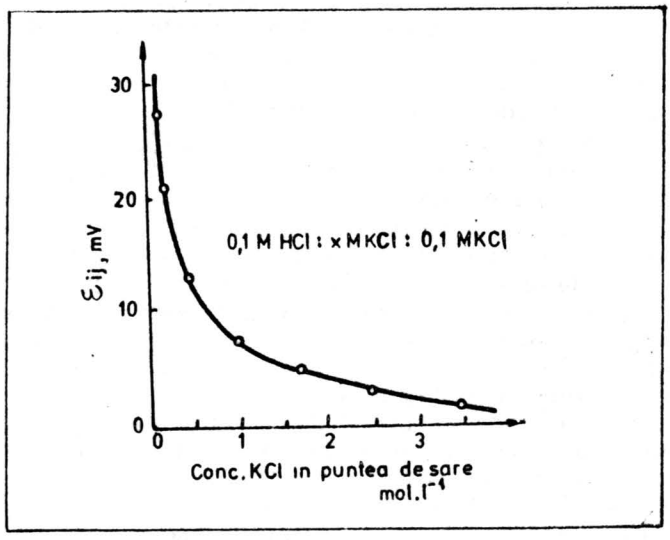


Figura 2.14. - Variația tensiunii de difuziune ε_{lj} la o joncțiune realizată dintr-o soluție cu HCl 0,1M și KCl 0,1M în funcție de concentrația KCl din puntea de sare de conexiune.

Trebuie subliniat faptul că cele mai mici valori pentru tensiunea de difuziune sînt date de soluțiile ce realizează o joncțiune, în care una dintre ele este o soluție saturată de KCl. Acest lucru se explică prin aceea că ionii clorurii de potasiu au mobilități asemănătoare, fapt pentru care aceștia difuzează în măsură practic egală și deci distribuția asimetrică a sarcinilor pozitivă și negativă, în stratul dublu electric va fi minimă. Din această cauză, în celulele cu difuziune se preferă de cele mai multe ori în locul contactului direct între cele două soluții (1) și (2) să se interpună o punte de sare de KCl saturată. Celule tip (2.23) și (2.24) conțin deci trei faze lichide și, ca atare, două joncțiuni lichide, reprezentate în scrierea convențională a celulelor prin perechile de bare verticale. Tensiunea unei celule de tipul (2.21) și (2.22) poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_d - \varepsilon_s + \varepsilon_{lj} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_{lj} \qquad (2.25)$$

iar pentru celulele de tipul (2.23 și (2.24):

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_d - \varepsilon_s + (\varepsilon_{l/1,3} - \varepsilon_{l/2.3}) = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + (\varepsilon_{l/1,3} - \varepsilon_{l/2.3}) \qquad (2.26)$$

Diferența dintre cele două tensiuni de difuzie, $\varepsilon_{l/1,3} - \varepsilon_{l/2,3}$, poartă denumirea de **tensiune reziduală de difuzie**. Este ușor de înțeles că deoarece tensiunile de difuzie pe joncțiunile la care participă soluția de KCl sînt mici, diferența ($\varepsilon_{l/1,3} - \varepsilon_{l/2,3}$) va fi foarte mică dar nu egală cu zero.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De obicei, în potenţiometria analitică, una din semicelulele (1) sau (2), din cadrul celulelor exemplificate mai sus, va juca rolul de electrod indicator, iar cealaltă de electrod de referinţă, Semicelula care joacă rol de electrod de referinţă va avea aceeaşi compoziţie a soluţiei pe toată gama de măsurări şi, ca atare, potenţialul acestuia trebuie să rămînă constant. Considerînd, de exemplu, celula electrochimică

$$\underset{(1)}{Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl(sat)} \;\underset{\varepsilon_{lj}}{\parallel}\; \underset{(2)}{M^{z+} \mid M}, \qquad (2.27)$$

în care electrodul indicator, (2) este un electrod metalic reversibil în raport cu proprii săi ioni, iar electrodul de referinţă este un electrod de calomel saturat, tensiunea celulei va fi:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_d - \varepsilon_s + \varepsilon_{lj} = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref} + \varepsilon_{lj} \qquad (2.28)$$

deci

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0{}_{M/M^+} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} - \varepsilon_{Esc} + \varepsilon_{lj} \qquad (2.29)$$

Potenţialul electrodului de calomel saturat (ESC) fiind constant, se poate scrie că:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^{01} + \varepsilon_{lj} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \qquad (2.30)$$

unde: $$\varepsilon^{01} = \varepsilon^0{}_{M/M^+} - \varepsilon_{Esc}$$

Pentru a se putea folosi relaţia (1.30) în scopul determinării activităţii sau concentraţiei ionului M^{z+}, trebuie să se măsoare tensiunea ε_{cel} a celulei (2.27) şi să se cunoască valorile lui ε^{01} şi ale tensiuniiε$_{lj}$. Valorile potenţialului standard $\varepsilon^0{}_{M/M^+}$ şi ale potenţialelor electrozilor de referinţă sînt cunoscute şi tabelate. Tensiunea de difuzie, ε_{lj}, pune adesea probleme spinoase în practica analitică, în special în potenţiometria directă datorită faptului că ea variază în funcţie de concentraţia ionului de analizat, M^{z+}. Această tensiune nu poate fi măsurată cu precizie, iar acţiunea ei nu poate fi înlăturată total, ci doar minimalizată. Calculul teoretic al acestei tensiuni se poate face cu ajutorul ecuaţiei lui Henderson:

$$\varepsilon_{lj} = -\frac{RT}{F} \int_1^2 \Sigma \frac{t_i}{z_i} d(\ln m_i \gamma_i) \qquad (2.31)$$

în care: t_i este numărul de transport în soluţie al ionului i;

z_i este sarcina ionului i;

1 şi 2 simbolizează cele două faze lichide ale joncţiuni lichide considerate.

Prin urmare, tensiunea de difuzie, ε_{lj} ,, depinde de concentraţia speciei ionice de interes i, de sarcina şi numărul de transport al ionilor care participă la procesul de difuzie. Dacă în una din cele două soluţii de electroliţi ale celulei, unul din ioni este înlocuit parţial sau total cu un alt ion avînd aceeaşi sarcină şi mobilitate ionică asemănătoare, tensiunea de difuzie rămîne practic neschimbată. Dacă cele două soluţii ale unei joncţiuni lichid-lichid au tării ionice identice, iar ionii de concentraţie predominantă au mobilităţi asemănătoare sau identice, tensiunea de difuziune este foarte apropiată de valoarea zero. De asemenea, dacă una din soluţii este de concentraţie foarte mare în raport ce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cealaltă, tensiunea de difuzie este determinată cu precădere de prima soluție, pe acest fapt se bazează utilizarea **punților electrolitice**, care conțin o soluție saturată a unui electrolit. Dacă anionul și cationul electrolitului din punte au mobilități ionice de valori apropiate și semne opuse, valoarea tensiunii de difuzie reziduală a celulei cu punte electrolitică va fi în acest caz apropiată de zero. Electroliți cu mobilități apropiate ca valoare ale anionului și cationului sînt KCl și NH_4NO_3.

Utilizarea ecuației lui Henderson pentru calculul tensiunii de difuzie presupune elucidarea unui număr mare de termeni chiar și pentru joncțiunile simple; prin urmare, problema determinării prin calcul sau pe cale experimentală a tensiunii de difuzie la celulele cu difuzie este deosebit de complexă. Precizia mică cu care se poate efectua calculul sau măsurarea tensiunii de difuziune fac îndreptățită căutarea unor metode practice de menținere la o valoare constantă și mică a acestei tensiuni. Primul deziderat, adică menținerea ε_{jj}=constant se poate realiza lucrînd cu joncțiuni a căror structură fizică nu se modifică de la o măsurare la alta și efectuînd toate aceste măsurări în prezența unui electrolit indiferent aflat în concentrație predominantă. În studiul echilibrelor chimice în soluție pe cale potențiometrică, unde în majoritatea cazurilor în soluțiile studiate există ioni ai metalelor, gama de electroliți suport este mult micșorată de tendința majorității anionilor de a forma compuși complecși. Din această cauză, rolul de electrolit suport este acordat aproape exclusiv percloratului de sodiu și azotatului de potasiu.

Tensiuni de difuzie mici se pot obține prin utilizarea punților electrolitice de săruri monovalente, ai căror anioni și cationi au mobilități ionice de valoare apropiată, ca de exemplu, punțile de clorură de potasiu sau de azotat de amoniu. Nu trebuie neglijat faptul că difuzia ionilor Cl^- din punțea de clorură de potasiu în soluția din celulă poate induce reacții secundare de complexare sau de precipitare a unor cationi metalici.

Probleme deosebite se pun atunci cînd solventul soluției din celulă este altul decît apa, mai ales în cazul solvenților neapoși sau în cazul amestecurilor de solvenți.

În concluzie, trebuie să se precizeze că interpretarea măsurărilor potențiometrice ale tensiunilor celulelor electrochimice cu joncțiune lichidă trebuie să fie făcută cu mare atenție, mai ales atunci cînd se lucrează cu joncțiuni de electroliți dizolvați în diferiți solvenți.

2.3.1.3. Aparatură utilizată și tehnici de lucru pentru măsurarea tensiunii celulelor electrochimice

Alegerea aparaturii și a tehnicii de lucru pentru măsurarea tensiunii celulelor electrochimice se face în primul rînd ținînd cont de valoarea rezistenței electrice a acestora. În funcție de natura electrozilor și de concentrația soluțiilor de electroliți care alcătuiesc o celulă electrochimică, rezistența electrică a acesteia poate varia între limite foarte largi. Astfel, în timp ce celulele formate dintr-un electrod de calomel saturat și un electrod metalic (hidrogen, chinhidronă, argint, etc..) au o rezistență interioară de ordinul a 10^{+4}-$10^{5}\Omega$, celule care includ un electrod de sticlă cu o rezistență interioară ce poate ajunge

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pînă la 100MΩ. Rezistenţa electrică interioară a celulei joacă un rol covîrşitor în alegerea aparaturii necesare măsurării tensiuni celulei deoarece pe durata măsurării intensitatea curentului electric care străbate celula trebuie să fie cu atît mai mică cu cît rezistenţa internă a celulei este mai mare. În caz contrar, se va măsura o tensiune corespunzătoare rezistenţei circuitului. Instrumentele cu ajutorul cărora se măsoară tensiunea unei celule electrochimice sînt: potenţiometrele, mV- metrele, pH-metrele şi ionometrele.

Potenţiometrele sînt în general de două tipuri:

(a) Potenţiometre simple, cele mai precise măsurări ale tensiunii unei celule cu rezistenţă interioară mică se fac prin metoda compensaţiei, folosind o punte potenţiometrică cu galvanometru ca instrument de zero (nul). Pe această cale, tensiunea celulei studiate este comparată direct cu tensiunea electromotoare a unei celule **standard**. Instrumentul cu ajutorul căruia se face această comparare poartă denumirea de **potenţiometru**. Principiul de funcţionare a potenţiometrului constă în compensarea celulei studiate cu o tensiune de aceeaşi valoare dar de semn contrar, produsă de o sursă de curent continuu. Aducerea tensiunii de compensare la valoarea tensiunii celulei se face cu ajutorul unei punţi potenţiometrice, denumită **montaj** Poggendorff (figura 2.15). Dacă se notează cu R_x şi R_e rezistenţele introduse în circuitul potenţiometric pentru compensarea tensiunii celulei de măsură şi a celulei standard, tensiunea de măsură, ε_x, va fi dată de relaţia:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_e \frac{R_x}{R_e} \qquad \textbf{(2.32)}$$

în care : ε_e este tensiunea electromotoare a celulei standard.

Dacă rezistenţa R_2 în circuitul potenţiometric (figura 2.15) este un fir metalic cu diametru riguros constant pe toată lungimea lui, R_x şi R_e pot fi înlocuite cu lungimea firului introdus în circuitul de compensare pentru cele două celule. Aceste lungimi se măsoară de la extermitatea din stînga a rezistenţei R_2 pînă la poziţia contactului mobil C. Rezistenţa R_1 este o rezistenţă variabilă care realizează tensiunea aplicată la capetele rezistenţei R_2, prin schimbarea poziţiei

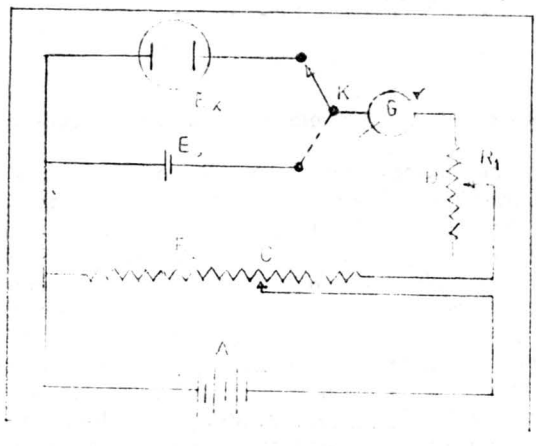


Figura 2.15. - Schema de principiu a unui potenţiometru simplu (montajul Poggendorff).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

contactului mobil D. Cu ajutorul rezistenței R_1 se poate regla puterea electrică dezvoltată în circuit încît pe întreaga lungime a rezistenței R_2 (de obicei 1018 mm) să fie compensată tensiunea electromotoare a celulei standard (celulă Weston a cărei tensiune electromotoare este 1,018 V). Astfel, 1mm de lungime pe rezistența R_2 corespunde la o tensiune de 1mV. În acest mod, tensiunea celulei de măsură, ε_x, se poate citi direct pe o regletă gradată în milimetri și așezată sub firul potențiometric R_2. La bornele B se leagă pe rînd celula standard și celula de măsură; A este sursa de curent continuu, G un galvanometru (instrument de zero), iar K este un întrerupător. O instalație ca cea din figura 2.15 (puntea cu fir) permite măsurarea tensiunii celulei de măsură cu o precizie de ± 1mV.

În cazul în care măsurarea tensiunii trebuie făcută cu o precizie mai mare, de exemplu ± 0,1; ± 0,01mV, rezistența R_2 din instalația precedentă este înlocuită cu două cutii de rezistențe decodice etalonate și identice între ele (figura 2.16). Calibrarea acestei punți potențiometrice se face cu ajutorul unei celule standard, astfel încît în momentul compensării tensiunii electromotoare a

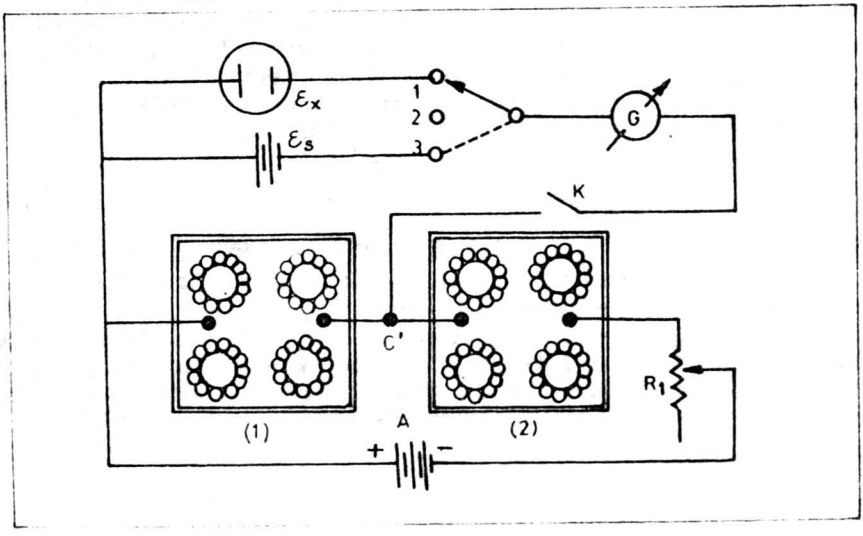


Figura 2.16. - Punte potențiometrică cu cutii decadice.

acesteia, rezistența cutiei decadice (1) să fie introdusă în întregime în circuit, iar rezistența cutiei decadice (2) să fie complet scoasă din circuit. Acest lucru se realizează prin reglarea rezistenței decadice R_1 după ce toate ploturile cutiei (1) au fost scoase din orificiile de contact. Pentru compensarea tensiunii celulei de măsură, se manipulează ploturile cutiei decadice (2), astfel încît orice rezistență introdusă de cutia decadică (2) să fie scoasă concomitent din cutia decadică (1). Pe toată durata acestei operații de compensare, cursorul D al rezistenței R_1 rămîne pe aceeași poziție, fixată anterior la calibrare. Schema din figura 2.16 funcționează deci identic cu schema din figura 2.15, contactul fix C_1 avînd acum rolul contactului mobil C. Cutiile de rezistențe cu ploturi au fost înlocuite în potențiometrele din generația următoare cu rezistențe înglobate într-un instrument unitar și manipulate exterior cu ajutorul unei serii de comutatoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Potenţiometre electronice, care sînt destinate măsurării tensiunii corespunzătoare celulelor electrochimice cu rezistenţă electrică mare, de ordinul de mărime al megaohmilor. În mod obişnuit, sînt folosite două sisteme de acest fel: (1) cu instrument de zero sau de nul şi (2) cu instrument de măsură directă, numit şi voltmetru electronic. Primul tip este mult mai precis (±0,05mV) în timp ce voltmetrul electronic prezintă avantajul de a putea fi adoptat la instalaţiile de înregistrare continuă şi înregistrare automată.

Majoritatea potenţiometrelor electronice de fabricaţie recentă utilizate în măsurările electrochimice sînt prevăzute cu diferite domenii de sensibilitate şi scale marcate în mV cît şi în pH sau pX. Din acest motiv, multe dintre ele sînt livrate de firmele producătoare sub denumirea de pH-metre, pX-metre sau ionometre. Schema de principiu a unui mili(micro)-voltmetru de curent continuu este prezentată în figura 2.17. Modulatorul din această schemă

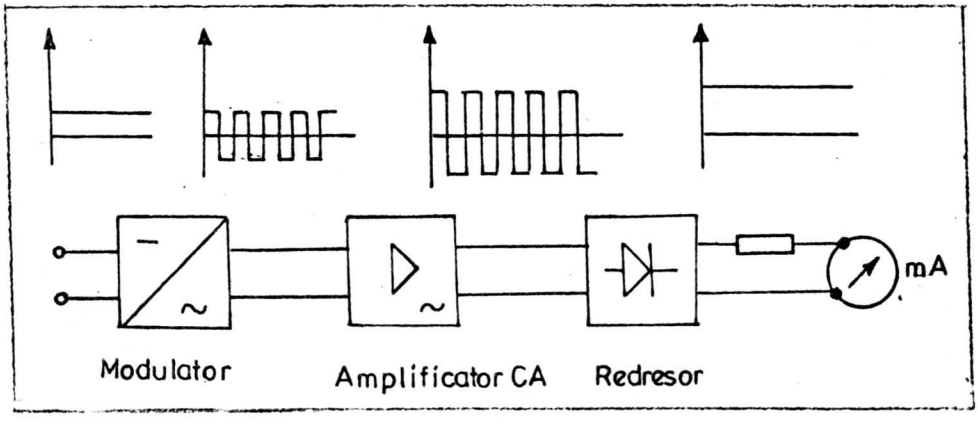


Figura 2.17. - Schema de principiu a unui milivoltmetru electronic.

transformă tensiunea continuă de măsurat într-una alternativă care se aplică de către un amplificator de curent alternativ avînd banda de trecere cu cîştigul foarte stabil. Apoi tensiunea este redresată sincron pentru a se obţine o tensiune continuă, proporţională cu tensiunea de intrare, măsurată cu un instrument magnetoelectric.

Domeniile de lucru ale acestor instrumente sînt eşalonate de la 1mV la 1000mV pentru milivoltmetre şi de la 10 μ V la 1000mV pentru microvoltmetre. Rezistenţa de intrare este adeseori peste 1MΩ (de 10MΩ pentru domeniile 10μ V-300mV şi 50MΩ pentru peste 1V). Unele instrumente, utilizînd în primul etaj de amplificare tuburi electronice şi tranzistori cu efect de cîmp tip MOS, cu rezistenţe de intrare foarte mari, de 10^{14}Ω, respectiv 10^{12}Ω, fiind folosite la măsurarea tensiunilor unor surse cu rezistenţe mari (de exemplu, măsurarea pH-ului şi a potenţialului redox.

În domeniul pH-metrelor, există două tipuri de asemenea instrumente:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1) instrumente potenţiometrice cu amplificarea electronică a curentului de dezechilibru;

(2) instrumente cu citire directă.

În figura 2.18 este prezentată schema de principiu pentru un pH-metru cu citire directă cu amplificator diferenţial.

(c) Celule etalon. Anterior s a arătat că pentru măsurarea tensiunii unei celule electrochimice se face în raport cu tensiunea electromotoare a unei celule electrochimice standard care are rol de **etalon.** În acest scop se foloseşte de cele mai multe ori **celula normală Weston,** care prezintă o tensiune electromotoare constantă şi reproductibilă. Această celulă poate fi reprezentată,

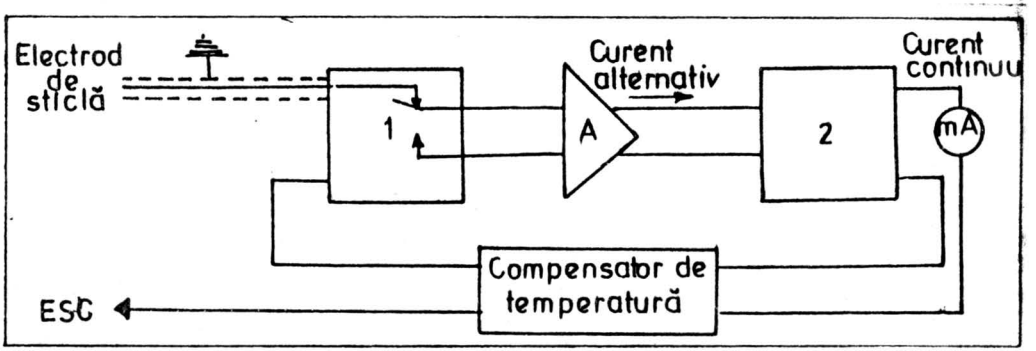


Figura 2.18. - Schema de principiu a unui pH-metru cu citire directă cu amplificator diferenţial (1), convertor care transformă tensiunea continuă în tensiune alternativă (A), convertor care transformă tensiunea alternativă în tensiune continuă şi compensator de temperatură.

prin scriere convenţională, astfel:

$$(Cd\text{-}Hg)\ I\ CdSO_4.8/3\ H_2)(s),CdSO_4(sat),HgSO_4(s)\ I\ Hg(e) \quad (2.33)$$

10%

Schema constructivă a acestei celule este prezentată în figura 2.19

Electrodul de mercur al acestei celule constituie polul pozitiv, iar tensiunea electromotoare a celulei la 20°C este de 1,01864V. Variaţia tensiunii electromotoare a celulei normale Weston în funcţie de temperatură este descrisă de o exprsie de forma (2.34):

$$\varepsilon_t = 1{,}01864 - 4{,}06.10^{-5}(t-20) - 9{,}75(t-20)^2 + 10^{-6}(t-20)^3, \quad (2.34)$$

cu ajutorul căreia se poate calcula coeficientul de temperatură al tensiunii electromotoare în $mV.grd^{-1}$:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -0{,}0406 - 0{,}0019(t-20) + 0{,}00003(t-20)^2 \quad (2.35)$$

Făcînd $d\varepsilon / dt = 0$ şi rezolvînd ecuaţia (2.35) în raport cu temperatura, se poate deduce că tensiunea electromotoare a celulei normale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

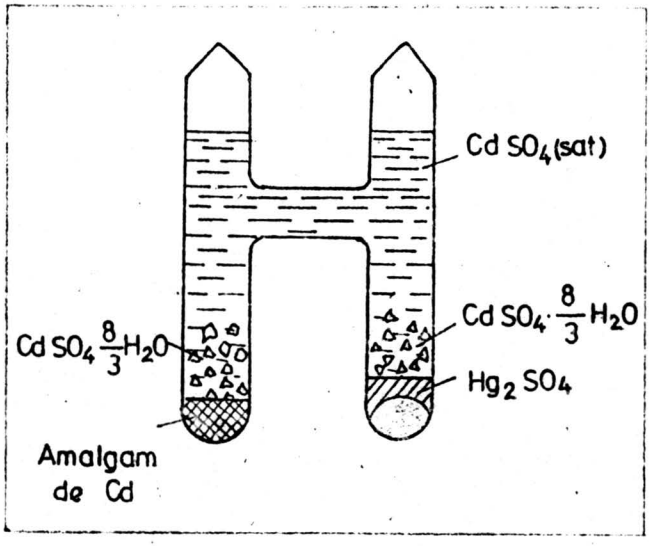


Figura 2.19. - Celula normală Weston.

Weston trece printr-un maxim pentru t=3°C. Între 25°C şi 35°C (domeniul de temperatură normal în care se efectuează măsurările) variaţia tensiunii electromotoare a celulei normale Weston cu temperatura este de 0,05-0,06 mV.grd^{-1}, ceea ce indică necesitatea termostatării acestei celule în cursul măsurărilor potenţiometrice de precizie. Studiile întreprinse de G.Vinal au arătat că celula normală Weston poate fi folosită într-un domeniu de temperatură cuprins între -20°C şi +43°C. Limita inferioară a acestui domeniu corespunde temperaturii de congelare a soluţiei de $CdSO_4$, iar limita superioară, temperaturii de tranziţie a sulfatului de cadmiu hidratat. În figura 2.20 este reprezentată variaţia tensiunii electromotoare a acestei celule în funcţie de temperatura în domeniul stabilit de Vinal.

Coeficientul de variaţie a tensiunii electromotoare în funcţie de temperatură este micşorat dacă amalgamul de cadmiu din celula Weston conţine bismut metalic. W.Vasburg şi colabotatorii au obţinut astfel celula:

$$(Cd,Bi\text{-}Hg)\ |\ CdSO_4.8\ |\ 3H_2O(s),$$
$$CdSO_4,Na_2SO_4.2H_2O(s),Hg_2SO_4(s)\ |\ Hg(l) \qquad (2.36)$$

al cărui coeficient de temperatură $d\varepsilon/dt$ este de numai $1,3.10^{-5}$V.grd^{-1} în jurul temperaturii de 25°C. Calculul tensiunii electromotoare a acestei celule la diferite temperaturi se poate face cu ajutorul ecuaţiei:

$$\varepsilon_t = 1,0188 + 1,3.10^{-6}(t-25) \qquad (2.37)$$

O altă celulă etalon utilizată în măsurările potenţiometrice este celula de tip Clark:

$$Hg\ |\ HgSO_4(s),ZnSO_4(sat),ZnSO_4.7.H_2O(s)\ |\ Zn\text{-}Hg, \qquad (2.38)$$

a cărui tensiune electromotoare este calculată pentru diferite temperaturi cu ajutorul relaţiei (2.39):

$$\varepsilon_t = 1,4325 - 1,119.10^{-3}(t-15) - 7.10^{-6}(t-15), \qquad (2.39)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

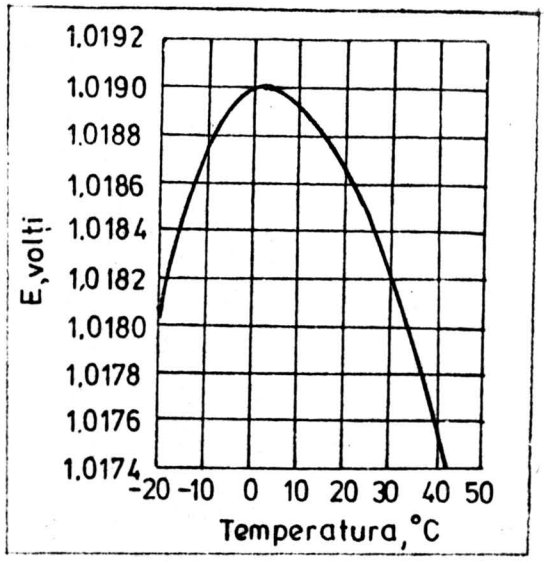


Figura 2.20. -Variația tensiunii electromotoare a celulei Weston în funcție de temperatură.

2.3.2. Eletrozi utilizați în potențiometria analitică

Așa cum s-a arătat anterior, în potențiometria analitică sînt preferați electrozi al căror răspuns este de tip nernstian și constant în timp. Totuși, în anumite condiții sînt folosiți atît electrozi ce nu posedă răspuns nernstian, dar și cei care nu prezintă nici un răspuns nernstian și nici nu se păstrează constant în timp, cu condiția etalonării prealabile a acestora.

2.3.2.2. Clasificare

În prezent sînt posibile multiple clasificări ale electrozilor utilizați în potențiometria analitică. O primă clasificare ar putea fi făcută în funcție de rolul pe care îl joacă în funcționarea unei celule electrochimice fiecare electrod în: **electrozi indicatori** și electrozi de **referință**. O altă clasificare ar putea fi făcută în funcție de natura speciei în raport cu care electrodul este reversibil (a cărui activitate electrodul o indică) și care va fi folosită în cele ce urmează; totuși din punct de vedere didactic, este absolut util și prezentarea următoarei clasificări:

1. Electrozi convenționali:
   - Electrozi de speța zero (redox);
   - Electrozi de speța a I-a;
   - Electrozi de speța a II-a;
   - Electrozi de speța a III-a
2. Electrozi ion-selectivi (EIS) sau electrozi cu schimb ionic;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Electrozi de speța zero, denumiți și **electrozi redox**, sînt constituiți dintr-un metal nobil (platină, aur), imersat în soluția unui sistem redox oxidant/reducător, ce are la bază următoarea reacție:

$$\underset{(Red)}{\text{Stare redusă}} \rightleftharpoons \underset{(Ox)}{\text{Stare oxidată}} + ze^{-}, \qquad (2.40)$$

în care ambele forme sînt solubile.

În acest caz metalul nobil electrodic (Pt,Au) servește numai pentru preluarea potențialului cuplului redox Ox/Red din soluția în care este imersat, potențial dat de ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon_{Ox/Red} = \varepsilon^{0}_{Ox/Red} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \qquad (2.41)$$

În principiu, determinarea potențialului de oxido-reducere implică realizarea unui electrod ce conține stările oxidată și redusă la activități cunoscute și măsurarea tensiunii electromotoare printr-o combinație cu un electrod de referință potrivit. Introducerea valorii potențialului $\varepsilon_{Ox/Red}$ în ecuația (2.41) permite calcularea lui $\varepsilon^{0}_{Ox/Red}$. Reacțiile electrochimice implicate în funcționarea acestor electrozi sînt mai complicate decît cele ale electrozilor de speța a I-a. De aceea, evaluarea potențialelor standard ale electrozilor redox pe cale experimentală întîmpină o serie de dificultăți. În primul rînd este foarte greu să se înlăture contribuția tensiunii de difuzie din celula de lucru. Există apoi nesiguranță cu privire la concentrația reală a diferitelor specii prezente din cauza disocierii incomplete, a formării de complecși precum și a hidrolizei sărurilor incomplete. De asemenea, coeficienții de activitate au o influență importantă. Din această categorie de electrozi fac parte: electrodul de fericianură - ferocianură, utilizat în titrări de precipitare cu ferocianuri; electrodul de chinhidronă, etc.

Electrozi de speța a I-a sînt construiți dintr-un metal, M imersat într-o soluție care conține ionii metalului, M^{z+}, și care au la bază reacția:

$$M^{z+} + ze \rightleftharpoons M^{\circ}, \qquad (2.42)$$

și pot fi reprezentați printr-o semicelulă de forma:

$$M \mid M^{z+} \qquad (2.43)$$

Argintul, mercurul și în anumite condiții cuprul și bismutul reacționează reversibil. Metalele obișnuite nu reacționează reversibil.

Electrozii de speța a II-a sînt considerați dintr-un metal M, aflat în contact cu o sare greu solubilă a ionilor săi I MX I, imersat într-o soluție a sării sale, ce are la bază reacția:

$$\text{Sare insolubilă I MX I} + ze \rightleftharpoons \text{metal} + \text{anion}, \qquad (2.43)$$

și pot fi reprezentați printr-o semicelulă de forma:

$$M, MX \mid X^{z+}, \qquad (2.44)$$

pentru care

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} - \frac{RT}{zF} \ln [X^{z-}] \qquad (2.45)$$

Această categorie de electrozi cuprinde sisteme de tipul: Ag, Ag I X^{-}(X^{-}=Cl^{-},Br^{-} sau I^{-}); Pb,$PbSO_4$ I SO_4^{2-} , ^{Hg} I $^{Hg}{}_2Cl_2$ I Cl^{-}. Potențialul acestor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electrozi variază liniar cu logaritmul activității anionului sării greu solubile a metalului considerat.

Electrozi de speța a III-a sînt constituiți dintr-un metal M aflat în contact cu o sare greu solubilă (MX) a acestui metal, o sare greu solubilă a unui alt metal M'(M'X) dar cu anion comun, sistemul astfel format fiind format într-o soluție a ionilor celui de-al doilea metal (M'^{z+}), care are la baza funcționării sale următoarea racție:

$$M_xX_z + xM'^{z+} + xze \rightleftharpoons xM + M'_xX_z \qquad (2.46)$$

și pot fi reprezentați printr-o semicelulă de forma:

$$M', MX, M'X \mid M'^{z+} \qquad (2.47)$$

În acest caz potențialul de electrod este o funcție de logaritmul concentrației ionului M'^{z+}:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln(M'^{z+}) \qquad (2.48)$$

Le Blanc și Harnapp au studiat un număr mare de electrozi din această categorie și au luat în considerație în detaliu diferiți factori care influențează potențialul de electrod. Dintre sistemele studiate de acest fel sînt: $Tl^+ \mid Tl, AgI, Ag$; $Cu^{2+} \mid CuS, HgS \mid Hg$; $Ca^{2+} \mid CaSO_4, PbSO_4, Pb$; $Ca^{2+} \mid CaWO_4, HgWO_4 \mid Hg$ și $Ca^{2+} \mid CaC_2O_4, MC_2O_4, M$; unde M=Zn, Cu, Pb și Hg (mercuros). Toate aceste sisteme sînt relativ lente în atingerea solubilității de echilibru (la un potențial stabil) și pot fi utilizate numai într-un domeniu restîns de concentrații ale ionului M'^{z+}.

Un exemplu mai practic, discutat de Reilly și Schmidt, se bazează pe un sistem electrodic în care M_xX_n cît și M'_xX_n sînt solubile, de exemplu, complecșii acidului etilendiaminotetnaacetic, H_4Y. Un exemplu este:

$$HgY^{2-} + Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg + CdY^{2-}, \qquad (2.49)$$

la care potențialul de electrod este dat de ecuația:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[Cd^{2+}]\,[HgY^{2+}]}{[CdY^{2-}]} \right) \qquad (2.50)$$

în condiții potrivite. În acest caz este uzual să se adauge cantități fixe de HgY^{2-}. Asemenea electrozi pot fi utilizați foarte bine în titrarea potențiometrică a unui număr mare de cationi, incluzînd: Ca^{2+}, Sn^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, VO^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{4+} și Bi^{3+}.

Electrozii de speța a III-a sînt utilizați în principal în titrarea potențiometrică a ionilor metalici pentru care există un electrod convenabil de speța a I-a.

2.3.2.2. Electrozi de referință

Electrozii de referință sînt electrozi de speța zero sau electrozi de speța a II-a care în cadrul unei celule electrochimice, în anumite condiții, se bucură de proprietatea de a-și păstra constant potențialul indiferent de soluția

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care sînt imersaţi şi faţă de care poate fi măsurată variaţia potenţialului electrodului indicator.

Electrozi reversibili în raport cu anionul unui electrolit greu solubil, sînt electrozi de speta a II-a, formati dintr-un metal aflat în contact cu o sare a sa greu solubilă şi imersati în soluţia acestei sări. Aceşti electrozi sînt utilizaţi în celule electrochimice cu sau fără joncţiune (difuziune), atît ca electrozi **de referinţă** cît şi ca electrozi indicatori ai anionului sării greu solubile. Cea mai largă utilizare o au în acest sens electrozii de argint-clorură de argint, mercur-clorură mercuroasă, mercur-sulfat mercuros, amalgam de taliu-clorură taloasă (Thalamid), şi taliu-cianură de taliu (I)

(a) Electrodul de argint-clorură de argint poate fi reprezentat schematic prin semicelula:

$$Ag,\ AgCl\ I\ AgCl,Cl^-$$

(solid) (soluţie)

(2.51)

sau mai simplu

$$Ag,\ AgCl\ I\ Cl^- \qquad \textbf{(2.52)}$$

Reacţia electrochimică ce se produce pe suprafaţa acestui electrod şi care stă la baza funcţionării sale este:

$$Ag(s) + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^- \qquad \textbf{(2.53)}$$

Expresia potenţialului acestui electrod se deduce pornind de la ecuaţia lui Nernst aplicată electrodului metalic de argint:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \qquad \textbf{(2.54)}$$

Dar activitatea ionilor de argint într-o soluţie saturată de AgCl este dictată de solubilitatea acestui compus ce poate fi caracterizată cantitativ prin constanta produsului de solubilitate:

$$a_{Ag} \cdot a_{Cl^-} = K_{ps} \qquad \textbf{(2.55)}$$

În aceste condiţii expresia potenţialului de electrod devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01}_{Ag/Ag^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad \textbf{(2.56)}$$

în care:

$$\varepsilon^{01}_{Ag/Ag^+} = \varepsilon^{0}_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln K_{ps} \qquad \textbf{(2.57)}$$

Ecuaţia (2.56) indică reversibilitatea acestui electrod faţă de ionii Cl^-.

Prezenţa oxigenului în soluţie acidă provoacă reacţia secundară:

$$2Ag + 2H^+ + 2Cl^- + 1/2O_2 = 2AgCl + H_2O, \qquad \textbf{(2.58)}$$

care poate infuenţa potenţialul de electrod prin diminuarea concentraţiei ionilor clorură.

Potenţialul standard, $\varepsilon^{\circ}_{Ag/Ag^+}$ poate fi măsurat cu ajutorul celulei fără difuziune:

$$Ag,\ AgCl\ I\ Cl^-,\ H^+\ I\ H_2\ (1atm)\ I\ Pt, \qquad \textbf{(2.59)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi la 25°C are valoarea $\varepsilon^{\circ}_{Ag/Ag^+}$ =0,22234 V faţă de electrodul normal (standard) de hidrogen. Valorile obţinute pentru $\varepsilon^{\circ}_{Ag/Ag^+}$ cu ajutorul celulei (2.59), la temperaturi cuprinse între 0°C şi 300°C, sînt prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. - Valorile potenţialului standard ale electrodului de argint-clorură de argint la diverse temperaturi.

Temperatura °C	ε_{Ag/Ag^+}, Volţi faţă de ENH	
	Greeley	Bates
0	-	0,23655
5	-	0,23413
10	-	0,23142
15	-	0,22857
20	-	0,22557
25	0,2233	0,22234
30	-	0,21904
35	-	0,21656
40	-	0,21208
45	-	0,20835
50	-	0,20449
55	-	0,20056
60	0,1968	0,19649
70	-	0,18782
80	-	0,17875
90	0,1696	0,16952
95	-	0,16511
125	0,1330	0,13240
150	0,1032	0,10200
175	0,0708	0,06850
200	0,0348	0,03190
225	-0,0051	-0,00800
250	-0,0540	-0,05100
275	-0,0900	-0,09700
300	-	-0,14600

Electrodul de argint-clorură poate fi utilizat deci atît ca electrod indicator al ionului Cl^-, conform ecuaţiei 2.54, dar în cazul în care soluţia este saturată cu AgCl şi concentraţia ionului Cl^- este menţinută constantă, acest electrod funcţionează cu succes ca electrod de referinţă.

Electrodul de argint-clorură de argint este larg utilizat ca electrod de referinţă pentru măsurări potenţiometrice în medii apoase, dar mai ales în medii neapoase. Prezintă avantajul de a putea fi uşor de confecţionat în laborator şi este puţin sensibil la reacţiile secundare care se pot produce în soluţie.

Electrodul de argint-clorură de argint prezintă următoarele avantaje:

- este uşor de preparat în orice laborator;
- reacţia de electrod: $Ag(s)+Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)+e$, este puţin influenţată de alte reacţii secundare;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- prezintă rezistență la polarizare;
- prin aplicarea unor modificări în compoziția electrolitului a apărut posibilitatea utilizării la temperaturi scăzute (pînă la -30^{0}C) sau ridicate (pînă la +300^{0}C), ceea ce a permis obținerea electrozilor de referință sterilizabili.

Dintre dezavantajele electrodului argint-clorură de argint se pot menționa următoarele:

- electrodul poate fi utilizat numai după 24 de ore de la preparare, potențialul electrodului fiind instabil în primele ore;
- de obicei se confecționează mai mulți electrozi, urmînd să fie reținuți pentru utilizare numai aceia al căror potențial nu diferă cu mai mult decît ±0,0001V;
- expunerea prelungită la lumină intensă poate deteriora electrodul prin reducerea AgCl la Ag;
- potențialul acestui electrod este influențat de concentrațiile mari de Br^- sau O_2 dizolvat; în prezența ionilor NH^{4+} sînt necesare anumite precauțiuni;
- Concentrațiile mari de ioni Cl^- pot deteriora electrodul prin formarea unor complecși solubili de tipul: $(AgCl_2)^-$, $(AgCl_3)^{2-}$ și $(AgCl_4)^{3-}$.

Electrodul de argint-clorură de argint este mult mai utilizat la construcția electrozilor de sticlă indicatori ai ionilor H^+ ca electrod de referință intern, caz în care firul de argint, acoperit cu AgCl, se introduce în interiorul electrodului de sticlă în soluția tampon care trebuie să conțină o anumită concentrație de ioni Cl^-, care să asigure buna funcționare a electrodului de referință.

În cazul utilizării electrodului Ag,AgCl I Cl^- ca electrod de referință extern în celule electrochimice de măsurare potențiometrică a pH-ului, acesta se introduce în tuburi de sticlă prevăzute cu joncțiuni lichide de tipul celor utilizate la electrozii de calomel (figura 2.21), umplute cu soluție de KCl de concentrație 1,0 mol.L^{-1} sau 3,0 mol.L^{-1}.

Pentru măsurări potențiometrice la temperaturi scăzute se utilizează un electrolit denumit "Friscolyt", care conține un amestec apă-etilenglicol cu aceiași activitate a ionilor Cl^- ca în cazul soluției de KCl 3 mol.L^{-1} - AgCl. Un asemenea electrod de argint-clorură de argint poate fi utilizat ca electrod de referință într-un domeniu de temperaturi cuprins între -30^{0}C și +80^{0}C. Dacă la soluția de electrolit KCl 3 mol.L^{-1}+AgCl se adaugă tyloză (eter celulozic) vîscozitatea electrolitului poate ajunge pînă la 10 c.p., cu un punct de fierbere de 103,7^{0}C. Utilizarea unui asemenea electrolit, denumit "Viscolyt", la confecționarea electrozilor Ag,AgCl I Cl^- a condus la obținerea unor electrozi de referință (tip Argenthal, Ingold) care pot fi utilizați într-un domeniu de temperaturi cuprins între 0 și 130^{0}C. Acest lucru este deosebit de important, mai ales în tehnologiile de biosinteză, deoarece, permite utilizarea unui astfel de electrod montat direct în bioreactor, acesta rezistînd la condițiile impuse de necesitatea stabilizării mediului de cultură și a instalațiilor. Potențialul acestui electrod (incluzînd și tensiunea de difuzie pe joncțiune) măsurat față de ENH are valoarea +0,2070V iar față de ESC are valoarea -0,0370V.

(b) Electrodul de mercur-clorură mercuroasă, cunoscut sub denumirea de **electrod de calomel**, este electrodul de referință cel mai utilizat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

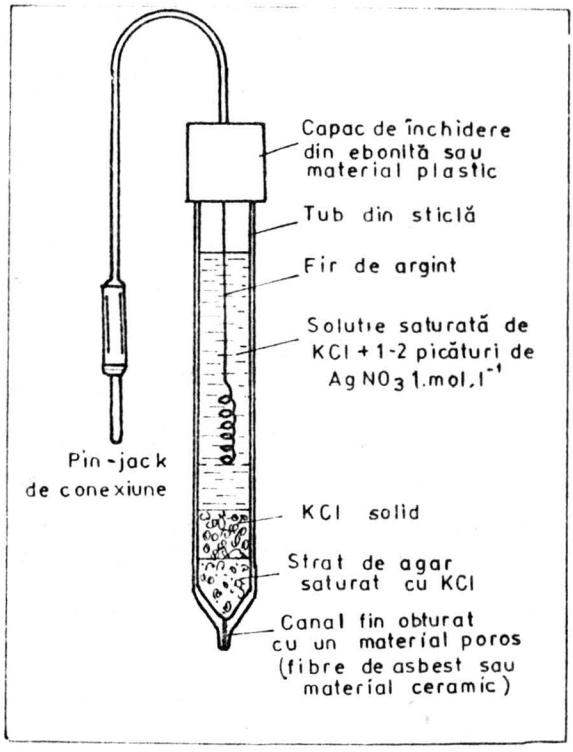


Figura 2.21. - Electrod de argint-clorură de argint utilizat ca electrod de referință extern.

în măsurările potențiometrice directe și, în particular, pentru măsurările potențiometrice de pH. Acest electrod este un electrod de speța a II-a și poate fi reprezentat prin semicelula:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid Cl^-, \qquad \textbf{(2.60)}$$

iar în funcționarea sa se bazează pe reacțiile:

$$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e \qquad \textbf{(2.61)}$$

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 \qquad \textbf{(2.62)}$$

Potențialul de electrod se deduce din potențialul electrodului de mercur (mercuros), dat de relația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Hg/Hg_2^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}} \qquad \textbf{(2.63)}$$

Activitatea ionilor Hg_2^{2+} în soluția saturată cu Hg_2Cl_2, este dată sau, mai bine controlată, de solubilitatea calomelului, care poate fi caracterizată cantitativ prin constanta produsului de solubilitate:

$$K_{ps} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} \qquad \textbf{(2.64)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Substituind activitatea ionilor Hg_2^{2+} în ecuaţia (2.63), aceasta devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F}\ln K_{ps} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (2.65)$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (2.66)$$

ecuaţia care indică reversibilitatea acestor electrozi faţă de ionul clorură. Pentru potenţialul standard de electrod ε^{01} există în literatură valori cuprinse între -0,2677V şi -0,2680V faţă de ENH, la 25°C. Potenţialul electrodului de calomel este stabil şi reproductibil, prezentînd un coeficient mic de temperatură. Dependenţa de temperatură a potenţialului standard, ε^{01}, este descrisă de relaţia:

$$\varepsilon^{01} = 0{,}26797 - 3{,}055.10^{-4}(t-25) - 2{,}28.10^{-6}(t-25)^2 + \\ + 3{,}0.10^{-9}(t-25)^9 \qquad (2.67)$$

În tabelul 2.3 sînt prezentate valorile potenţialului standard, ε^{01}, pentru electrodul de calomel la diferite temperaturi.

Tabelul 2.3 - Valorile lui ε^{01} pentru electrodul de calomel la diferite temperaturi.

Temperatura °C	ε^{01}, volţi faţă ENH, după:			
	Grzybowski	Gerke	Muler	Hills
0	0,27406	-	--	-
5	0,27321	0,2738	-	-
10	0,27218	-	-	-
15	0,27099	0,2707	-	-
20	0,26962	-	-	-
25	0,26812	0,2669	0,2680	0,26796
30	0,26648	-	-	-
35	0,26468	0,2646	-	-
40	0,26276	0,2627	-	-
45	0,26068	-	-	-
50	0,25841	-	-	-
55	0,25613	-	-	-
60	0,25376	-	-	-

Cunoaşterea potenţialului standard, ε^{01}, este necesară în cazul celulelor fără joncţiune, în care electrodul de calomel are rol de electrod indicator a activităţii ionilor clorură. De cele mai multe ori, electrodul de calomel este utilizat în celule cu difuziune, avînd rol de electrod de referinţă, cînd activitatea ionilor Cl^- este menţinută constantă. În acest caz se folosesc electrozi de calomel de o anumită concentraţie a ionilor clorură, de obicei 0,1; 1,0; 3,0; 3,5; 4,0 mol.L^{-1}, sau o soluţie saturată. Pentru electrozi avînd diferite concentraţii în ioni clorură, se definesc **potenţiale standard aparente,** ca fiind tensiunile celulelor electrochimice:

$$Pt \mid H_2 \mid H^+(a_{H^+}=1,0) \parallel KCl(0,1;...3,5 mol.L^{-1}, sat) Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (2.68)$$

ε_{lj}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tensiunea unei celule de tipul (2.68) include şi tensiunea de difuziune, $\varepsilon_{//}$, la joncţiunea dintre soluţia ionilor de hidrogen şi soluţia de clorură de potasiu. În tabelul 2.4 sînt prezentate valorile potenţialelor standard aparente, $\varepsilon^{011} = \varepsilon^{01} + \varepsilon_{//}$ în volţi, faţă de ENH pentru cîţiva electrozi de calomel la diferite temperaturi.

Tabelul 2.4. - Valorile potenţialului standard aparent ε^{011} pentru unii electrozi de calomel la diferite temperaturi.

Temperatura ^0C	$\varepsilon^{011} = \varepsilon^{01} + \varepsilon_{//}$,volţi faţă de ENH. Tipul electrodului de calomel					
	0,1 n	1,0 n	3 n	3,5 n	4 n	sat.
10	-	-	0,2602	0,2556	-	0,2543
12	0,3362	-	-	-	-	-
15	0,3361	-	-	-	-	0,2511
18	0,3380	0,2864	-	-	-	-
20	0,3358	-	0,2569	0,2520	-	0,2479
25	0,3356	0,2846	0,2549	0,2501	0,2459	0,2444
30	0,3354	-	0,2530	0,2481	0,2438	0,2411
34	0,3370	0,2840	-	-	-	-
35	0,3351	-	-	-	-	0,2376
38	0,3350	-	0,2496	0,2448	0,2402	0,2340
40	-	-	0,2487	0,2439	0,2393	0,2340
50	0,3344	-	-	-	-	-
75	0,3300	0,2700	-	-	-	-
91	0,3240	0,2680	-	-	-	-

Majoritatea electrozilor de calomel se confecţionează din tuburi de sticlă închise la partea inferioară cu un perete poros. Acest tub, care include electrodul propiu-zis, se introduce într-un al doilea tub, cu un diametru mai mare şi de o formă specială, care constituie puntea electrolitică şi conţine clorură de potasiu. Tubul punte este închis la partea inferioară printr-un dop de masă poroasă, fie un fir de azbest sau chiar un dop şlefuit, asigurînd joncţiunea lichidă. În figura 2.22 sînt prezentate cîteva tipuri de electrozi de calomel.

Electrozii de calomel se caracterizează printr-o polarizare foarte mică sub influenţa curentului electric. La electrozii de calomel saturaţi s-a observat că densitatea maximă de curent care poate fi folosită la acest tip de electrozi, cînd constituie anodul unei celule electrochimice, este de 15 $\mu A/cm^2$. Electrodul de calomel saturat poate funcţiona timp de circa 5 ore sub acest curent, fără a se polariza. La folosirea în calitate de catod, electrodul de calomel saturat poate rezista la polarizare mai bine în calitate de anod.

(c) Electrodul de argint-bromură de argint, reprezentat schematic prin semicelula, Ag, AgBr I Br^-, este utilizat în acelaşi scopuri ca şi electrodul Ag,AgCl I Cl^-.

(d) Electrodul de argint-iodură de argint, reprezintă schematic prin semicelula Ag,AgI I I^-,a fost propus de către Owen, cu scopul de a fi utilizat în soluţii amoniacale în care clorura de argint este uşor solubilă. Acest electrod

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

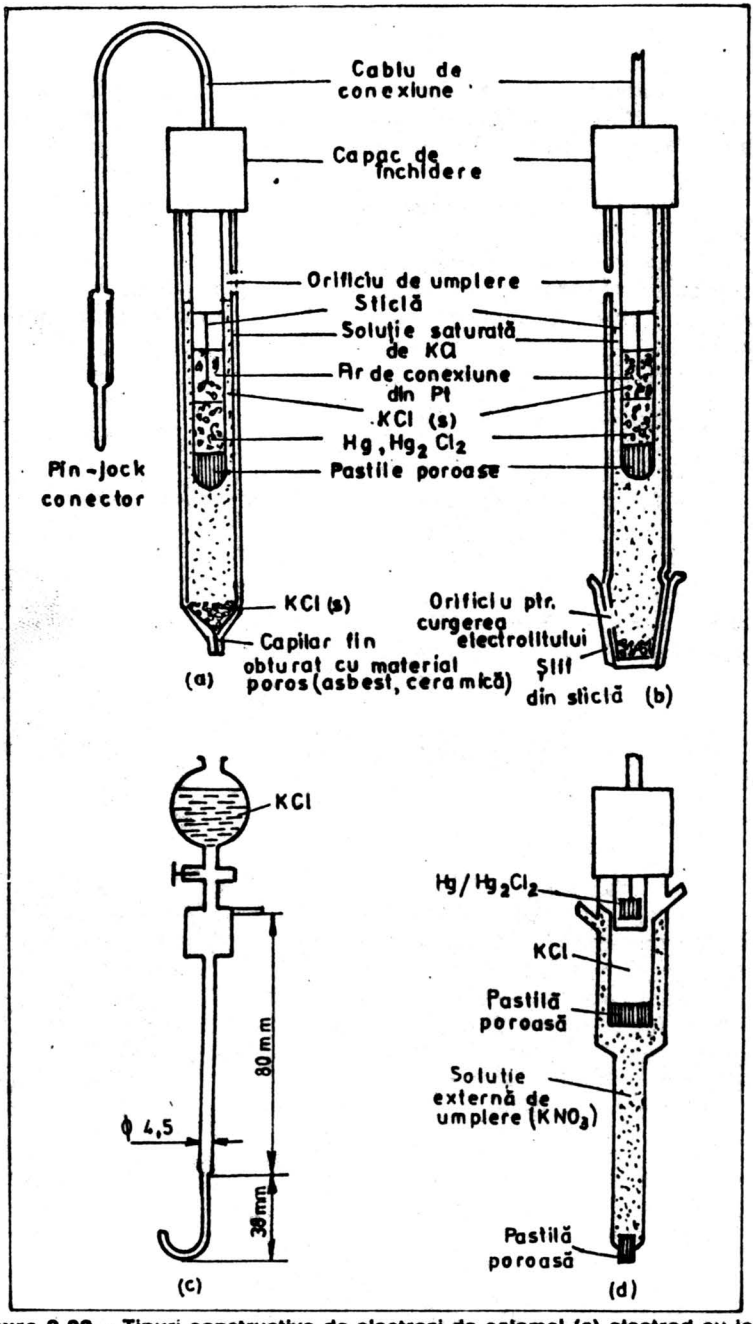


Figura 2.22. - Tipuri constructive de electrozi de calomel (a) electrod cu joncţiune poroasă; (b) electrod cu orificiu de umplere şi dop rodat; (c) electrod cu joncţiune microcapilară; (d) electrod cu dublă joncţiune.

prezintă un potenţial reproductibil în aceste condiţii; astfel, de exemplu, potenţialul electrodului variază cu aproximativ 0,1mV la fiecare 5 minute de funcţionare în soluţie de metilamină.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(e) Electrodul de mercur-sulfat mercuros, reprezentat prin semicelula Hg,Hg_2SO_4 I K_2SO_4(sat), este electrodul de referinţă utilizat în măsurările potenţiometrice în prezenţa ionilor care reacţionează cu $Cl^-(Ag^+,Pb^{2+})$

(f) Electrodul amalgam de taliu-clorură taloasă (Thalamid), reprezentat prin semicelula Tl(40% amalgam) I TlCl(sat), KCl(sat), se pare a fi superior electrozilor de calomel şi argint-clorură de argint cînd măsurările potenţiometrice se realizează într-un domeniu larg de temperaturi, deoarece potenţialul de echilibru al acestuia este atins foarte rapid după modificarea temperaturii.

2.3.2.3. Electrozi indicatori

2.3.2.3.1. Electrozi reversibili în raport cu ionii metalelor

Electrozii cuprinşi în această clasă sînt alcătuiţi din metalul propriu-zis M imersat în soluţia ionilor săi, M^{z+}, deci sînt electrozi de speţa a I-a. Între metal şi ionii săi existenţi în soluţie se stabileşte echilibru:

$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M^0 \qquad (2.67)$$

Potenţialul unui astfel de electrod, reprezentat schematic prin semicelula M I M^{z+}, este exprimat, conform ecuaţiei lui Nernst, printr-o expresie de forma:

$$\varepsilon_{M/M^+} = \varepsilon^0_{M/M^+} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \qquad (2.68)$$

Pentru ca potenţialul unui electrod reversibil în raport cu ionii săi, să fie reproductibil şi stabil, este necesar ca reacţiei (2.67) să nu i se alăture alte reacţii chimice secundare. Interacţiunea metalului cu moleculele solventului, acţiunea oxigenului, a bioxidului de carbon sau a altor gaze dizolvate în soluţie, conduc la alterarea suprafeţei electrodului şi deci la funcţionarea sa anormală, care nu mai urmează legea (2.68). De asemenea, o funcţionare anormală se constată adesea şi la electrozii metalelor care pot exista în diferite stări de oxidare. Aceste anomalii sînt mai mari sau mai mici, în funcţie de valorile echilibrelor secundare de tipul:

$$M^{z+} + M \rightleftharpoons 2M^{(z-1)+} \qquad (2.69)$$

Astfel, electrozii Au I Au^{3+} sau Cu I Cu^{2+} pot fi utilizaţi cu rezultate satisfăcătoare deoarece constantelor echilibrelor:

$$2Au + Au^{3+} \rightleftharpoons 3Au^+ \qquad (2.70)$$

şi

$$Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+ \qquad (2.71)$$

au valori relativ mici: 10^{-10} şi respectiv 10^{-6}

Electrodul Hg I Hg^{2+}, pe care are loc reacţia secundară de reducere:

$$Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} \qquad (2.72)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a cărei constantă de echilibru este $10^{2,2}$ nu poate funcționa satisfăcător deoarece aproximativ 99% din ionii Hg^{2+} sînt reduși la Hg_2^{2+} și deci electrodul devine indicator al ionilor Hg_2^{2+}. Reduceri mult mai accentuate suferă ionii de Tl^{3+}, Sn^{4+} și Pb^{4+}, care practic nu pot exista în soluție în prezența metalului.

Dintre electrozii metalici, cea mai bună reproductibilitate și stabilitate o are electrodul de argint. O serie de alți electrozi metalici, indicați în tabelul 2.5, au fost de asemenea utilizați în măsurările potențiometrice.

Tabelul 2.5. - Electrozi de tip M I M^{z+} utilizați în măsurări potențiometrice

Ag I Ag^+	Cu I Cu^{2+}
Au I Au^+	Hg I Hg_2^{2+}
Au I Au^{3+}	Pb I Pb^{2+}
Cd I Cd^{2+}	Pd I Pd^{2+}
Cu I Cu^+	Bi I Bi^{3+}

Acțiunea reacțiilor secundare pe electrozii metalici poate fi diminuată prin utilizarea **electrozilor micști**, care pot fi realizați fie din amestecul mecanic a două metale, fie din soluția solidă a acestora. Într-un amestec mecanic, cristalele celor două metale pure sînt amestecate ca într-un eutectic. Între aceste cristale metalice aflate în contact, abstracție făcînd de potențialele de contact, nu apare o diferență de potențial și deci, la echilibru, potențialul ambelor față de soluție va fi același. Dacă se consideră, de exemplu, un electrod de zinc și cadmiu, într-o soluție de $ZnSO_4$, echilibru se realizează în momentul în care potențialul zincului în raport cu soluția va fi egal cu potențialul cadmiului în raport cu soluția. Potențialul fiecăruia dintre cele două metale este determinat de concentrația ionilor corespunzători din soluție. Concentrația cadmiului în soluția de $ZnSO_4$ este inițial egală cu zero și deci va fi necesar ca din electrod să treacă în soluție o cantitate de ioni de cadmiu pînă la egalarea celor două potențiale. Ionii de cadmiu se vor forma datorită reacției:

$$Zn^{2+} + Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + Zn, \qquad (2.73)$$

care va diminua concomitent concentrația ionilor Zn^{2+} din soluție. La echilibru se poate scrie:

$$\varepsilon_{c_{Cd}^{2+}} + 0{,}029 \log [Cd^{2+}] = \varepsilon^{01}_{c_{Cd}^{2+}} + 0{,}029 \log [Zn^{2+}] \qquad (2.74)$$

sau

$$\log \frac{[Cd^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{\varepsilon^{01}_{Zn/Zn^{2+}} + \varepsilon^{01}_{Cd/Cd^{2+}}}{0{,}029} =$$

$$= \frac{-0{,}760 + 0{,}400}{0{,}029} = -12{,}40 \qquad (2.75)$$

Din relația (2.75) rezultă că potențialul zincului și al cadmiului în raport cu soluția devin egale cînd $[Cd^{2+}]/[Zn^{2+}] = 1/10^{12,40}$.

Cantitatea de cadmiu care trece din electrod în soluție este foarte mică și, evident, conform ecuației (2.73), este egală cu cantitatea de zinc care trece din soluție în electrod. Diminuarea concentrației ionilor de zinc în soluție este, ca atare, neînsemnată. Electrodul mixt Cd-Zn se comportă deci ca un electrod de zinc pur. Raportul final al concentrațiilor de Zn^{2+} și Cd^{2+} din soluție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este dictat, aşa cum s-a arătat mai sus, de valorile potenţialelor standard ale celor două metale. Concentraţia infinit mică de ioni de cadmiu care trec în soluţie în cazul analizat se datorează diferenţei apreciabile dintre potenţialele standard ale zincului şi cadmiului. Comparînd valorile potenţialelor standard ale celor două metale şi ţinînd cont de comportarea electrodului mixt, se poate trage concluzia că un astfel de electrod se comportă ca un electrod al metalului mai puţin nobil în stare pură.

Dacă metalele care constituie electrodul mixt formează o soluţie solidă, raţionamentul de mai sus rămîne acelaşi, iar electrodul mixt se comportă în mod similar. Formarea aliajului propriu-zis este însoţită de o scădere a potenţialului chimic şi deci potenţialele standard ale ambelor metale vor fi mai pozitive în aliaj decît în stare pură. Potenţialul unui electrod mixt în care cele două metale formează un aliaj, se comportă deci ca un electrod al metalului mai puţin nobil, dar va depinde şi de concentraţia acestui metal în aliajul electrodic.

Din categoria electrozilor micşti fac parte **electrozii de amalgam**. Din cauza potenţialului standard puternic pozitiv al mercurului, acesta poate fi considerat ca metal inert.

Datorită unor proprietăţi convenabile ale amalgamelor ca:

- stare lichidă la un număr mare de amalgame şi deci posibilitatea reînnoirii suprafeţei electrodului prin utilizarea unui electrod picător de amalgam;
- difuzia rapidă a atomilor de metal depus pe electrod, şi deci, atingerea rapidă a echilibrului;
- uşurinţa în preparare;

electrozii de amalgam au căpătat o largă utilizare în măsurările potenţiometrice, chiar şi metalele foarte active care reacţionează uşor cu apa sau cu alţi solvenţi (metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase), pot forma electrozi de amalgam reversibili în raport cu ionii acestor metale.

Dezavantajele electrozilor de amalgam sînt următoarele:

- Oxidarea rapidă în aer a majorităţilor lor, ceea ce necesită păstrarea lor în vase închise sub atmosferă inertă şi îndepărtarea oxigenului din soluţiile de analizat;
- Variaţia potenţialului de electrod nu mai respectă relaţia lui Nerst la concentraţii ale ionului metalic mai mici decît 10^{-3}-10^{-4} ioni.gram.L^{-1}. În tabelul 2.6. sînt prezentaţi cîţiva electrozi de amalgam care au fost utilizaţi în măsurătorile potenţiometrice.

Tabelul 2.6 - Electrozi de amalgam utilizaţi în măsurări potenţiometrice

Electrodul	Reversibil în raport cu ionul
K-Hg	K^+
Na-Hg	Na^+
Cu-Hg	Cu^{2+}
Cd-Hg	Cd^{2+}
Zn-Hg	Zn^{2+}
Pb-Hg	Pb^{2+}
Sn-Hg	Sn^{2+}
In-Hg	In^{2+}
Tl-Hg	Tl^+
Bi-Hg	Bi^{3+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etalonarea electrozilor de amalgam se face prin măsurarea tensiunii unei celule fără transport formată din electrodul de amalgam, un electrolit la o concentrație cunoscută (clorura metalului din amalgam) și un electrod de argint-clorură de argint, deci de forma

$$K\text{-}Hg \mid KCl(1\ mol.L^{-1}) \mid AgCl,Ag, \qquad (2.76)$$

pentru care se poate scrie:

$$\varepsilon_K^o = \varepsilon_{cel} + \varepsilon_{AgAgCl}^o - 0,1183\log m_{KCl} - 0,1183\log\gamma_{\pm KCL} \qquad (2.77)$$

Dacă se cunoaște coeficientul de activitate $\gamma_{\pm KCL}$ și se măsoară ε_{cel}, ecuația (2.77) permite calcularea potențialului standard al electrodului de amalgam de potasiu.

Tot din clasa electrozilor micști fac parte și **electrozii de gaz**, care pot fi considerați ca soluții ale gazului respectiv într-un metal nobil. Un astfel de electrod se comportă ca un electrod al gazului și este reversibil în raport cu ionii acestuia. Metalul nobil care dizolvă gazul poate avea uneori și rolul de catalizator al procesului de ionizare a gazului. Potențialul unui electrod de gaz reversibil în raport cu ionii săi este totodată dependent de presiunea parțială a gazului, conform relației:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{X^+}}{p_{X_2}^{1/2}}\right) \qquad (2.78)$$

La o presiune parțială a gazului, $p_{X2}=1atm$, termenul ε^o este constant și poartă denumirea de potențial standard al electrodului de gaz. Din relația (2.78) se poate observa că potențialul de electrod variază în mică măsură cu presiunea gazului, această mărime fiind sub radical. O variație a presiunii cu 10% modifică potențialul cu 1,2mV. Această variație este totuși apreciabilă în măsurătorile potențiometrice de precizie. Din această cauză, la astfel de măsurări se face totdeauna o corecție de presiune, aducînd valorile la valoarea corespunzătoare pentru $p_{X2}=1atm$. În acest mod, potențialele considerate sînt dependente numai de activitatea în soluție a ionilor X^+.

Dintre electrozii de gaz, electrodul de hidrogen este cel mai mult utilizat în potențiometrie.

2.3.2.3.2. Electrozi reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil. (electrozi metal-complex).

Acest tip de electrozi, realizați pentru prima dată în țara noastră în laboratoarele catedrei de chimie analitică din cadrul Facultății de Chimie din Universitatea București (C.Luca, V.Magearu), fiind reversibili în raport cu ligandul unui complex stabil, pot avea aplicații multiple în metodele electrochimice de analiză.

Dacă se consideră un metal M, imersat într-o soluție care conține ionii acestui metal, M^{z+}, cît și un ligand încărcat L^{m-}, atunci se poate realiza semicelula:

$$M \mid M^{z+}, L^{m-}, \qquad (2.79)$$

iar potențialul electrodului metalic astfel realizat, poate fi exprimat, conform ecuației lui Nernst, prin expresia (2.80)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon = \varepsilon^{01}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln [M] \qquad (2.80)$$

Dacă ligandmul L^{m-} reacţionează cu ionul M^{z+} pentru a forma complexul $MLp^{-(pm-z)}$, se poate scrie echilibrul de formare al acestui complex:

$$M^{z+} + pL^{m-} \rightleftharpoons MLp^{-(pm-z)}, \qquad (2.81)$$

pentru care constanta de formare a complexului va fi:

$$\beta_p = \frac{[MLp^{-(pm-z)}]}{[M^{z+}][L^{m-}]^p} \qquad (2.82)$$

din care:

$$[M^{z+}] = \frac{[MLp^{-(mp-z)}]}{[\beta_p][L^{m-}]^p} \qquad (2.83)$$

Substituind relaţia (2.83) în ecuaţia (2.80), se obţine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01}_{M/M^{+}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[MLp^{-(pm-z)}]}{\beta_p [L^{m-}]^p} \qquad (2.84)$$

Dacă concentraţia ionului metalic este foarte mică în raport cu concentraţia ligandului, $[M^{z+}]/[L^{m}] < 10^{-4}$, se poate considera că întreaga cantitate de ioni M^{z+} este practic transformată total în complex. Evident, această condiţie este îndeplinită numai atunci cînd complexul format este suficient de stabil. În acelaşi timp, dacă într-o serie de semicelule de tip (2.79) concentraţia ionului metalic este menţinută constantă, atunci concentraţia complexului format va fi de asemenea practic constantă. Se poate scrie deci:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01}_{M/M^{z+}} + \frac{RT}{zF} \ln [MLp^{-(pm-z)}] - \frac{RT}{zF} \ln \beta_p - p \frac{RT}{zF} \ln [L^{-m}] \qquad (2.85)$$

sau ţinînd cont că primii trei termeni ai ecuaţiei (2.85) sînt constanţi, se poate scrie în continuare:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01}_{M/MLp^{-(mp-z)}} - p \frac{RT}{zF} \ln [L^{-m}] \qquad (2.86)$$

Respectînd condiţia menţionată mai sus, electrodul metalic considerat devine deci reversibil în raport cu ligandul L^{m-}. Acest electrod, denumit **electrod metal-complex**, poate fi reprezentat schematic prin semicelula:

$$M \mid MLp^{(mp-z)}, L^{m-} \qquad (2.87)$$

Metalul electrodului putînd fi diferit, iar rolul ligandului putînd fi luat de numeroşi anioni dar şi de molecule neutre, diversitatea electrozilor metal-complex este foarte mare. Deosebit de important este faptul că se pot obţine pe această cale electrozi reversibili în raport cu molecule neutre. De remarcat că acest tip de electrod extinde aria de aplicabilitate a senzorilor potenţiometrici.

Din punctul de vedere al teoriei electroliţilor, acest tip de electrod poate fi considerat ca analog electrozilor de speţa a II-a, în care electrolitul greu solubil a fost înlocuit de un complex puţin disociabil menţinut la concentraţie practic constantă. Sub rezerva rămînerii concentraţiei ligandului liber suficient de mare în comparaţie cu concentraţia ionului metalic, acest tip de electrod

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate fi utilizat pentru determinarea analitică a concentrației ligandului cu ajutorul celulei de forma:

$$M \mid MLp^{-(mp-z)},\ L^{m-} \parallel KCl(sat) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (2.88)$$

Cantitatea de ligand transformat în complex este cu totul neglijabilă în raport cu cantitatea totală a acestuia (și corespunde la $[\ M^{z+}\ ]$ total). Tensiunea de difuzie între soluția de KCl și soluția de ligand poate constitui însă o sursă importantă de erori. Acest inconvenient poate fi evitat, în mare măsură, utilizînd fie celula simetrică:

$$M \mid MLp^{-(mp-z)},\ L^{m-} \parallel KCl(sat),\ M^{z+} \mid M, \qquad (2.89)$$

fie două celule de forma:

$$(I)\ M \mid MLp^{(mp-z)-},\ L^{m-}(Cs) \parallel KCl(sat) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (2.90)$$

$$(II)\ M \mid MLp^{(mp-z)-},\ L^{m-}(Cx) \parallel KCl(sat) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (2.91)$$

În celula (2.89) concentrația totală a ionului M^{z+} în cele două semicelule este egală. De asemenea, concentrația totală a M^{z+} este egală și în celulele (2.90) și (2.91). În prezența unui electrolit indiferent de tărie ionică constantă predominantă, tensiunile de difuziune rămîn practic constante și egale, deci tensiunile celulelor electrochimice de mai sus permit determinarea concentrației ligandului L^{m-}.

Pentru cazul celulei (2.89) se poate utiliza relația:

$$\log[L^{m-}] = \frac{\varepsilon_{cel} z}{0{,}05916 p} - \frac{1}{p}\log\beta_p \qquad (2.92)$$

la 25°C, iar pentru celulele (2.90) și (2.91):

$$\log[L^{m-}]_x = \log [L^{m-}]_s - \frac{(\varepsilon_{cell} - \varepsilon_{cell}) z}{0{,}05916 p} \qquad (2.93)$$

de asemenea, la 25°C.

Relația (2.92) permite determinarea concentrației ligandului dacă se cunoaște constanta de stabilitate β_p , iar relația (2.93), pentru același scop, necesită o o soluție standard de ligand de concentrație cunoscută $[\ L^{m-}\ ]s$.

Relațiile (2.92) și (2.93) pot fi utilizate numai în cazul în care ligandul L^{m-} formează cu cationul electrodului metalic un singur complex, sau cînd datorită excesului de ligand, în soluție predomină un singur complex. Dacă ligandul și ionul metalului electrodic formează, în condițiile de lucru date, o serie de complecși stabili de forma:

$$ML^{(m-z)-};\ ML_2^{(2m-z)-};\ \ldots ML_N^{(Nm-z)-},$$

utilizarea electrodului metal-complex corespunzător pentru determinarea concentrației ligandului, necesită luarea în considerare a echilibrelor succesive de formare a complecșilor. În acest caz, expresia potențialului de electrod avînd o formă greu de utilizat pentru calculul concentrației ligandului și necesitînd totodată cunoașterea constantelor succesive de formare $\beta_1, \beta_2 \ldots \beta_N$, este de preferat să se folosească un grafic de etalonare. Se recomandă astfel reprezentarea grafică ψ- $[\ L^{m-}\ ]$ total, ψ fiind funcția Olerup, care poate fi calculată din date experimentale, aceasta fiind definită prin expresia

$$\psi = \frac{[M^{z+}]_{total}}{[M^{z+}]_{echilibru}} = \sum_0^N \beta_p\ a^p = e^{-\frac{\varepsilon_{cc'} zF}{RT}} \qquad (2.94)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ε_{cel} fiind tensiunea celulei de tip (2.88). Deoarece condiţiile de lucru indicate pentru celula (2.88), $[L^{m-}]_{total}=a$, măsurarea lui la diferite concentraţii ale ligandului permite construirea graficului de etalonare $\psi - [L^{m-}]_{total}$. Tensiunea măsurată pentru o concentraţie necunoscută a ligandului permite calcularea funcţiei ψ, putîndu-se apoi citi pe grafic valoarea lui $[L^{m-}]_x$.

Spre exemplificare, va fi prezentat în continuare **electrodul metal-complex** Ag I $(AgCl_4)^{3-}$,Cl^-, realizat pentru prima dată în Catedra de Chimie analitică, Facultatea de chimie din Universitatea Bucureşti şi este constituit dintr-un fir de argint imersat într-o soluţie de anumită concentraţie în complexul $(AgCl_4)^{3-}$ şi un exces de KCl, care să asigure formarea complexului superior. Un asemenea electrod este reprezentat schematic prin semicelule:

$$Ag\ I\ (AgCl_4)^{3-},Cl^- \qquad (2.95)$$

Potenţialul electrodului metal-complex (2.95) se deduce pornind de la potenţialul electrodului de argint, care într-o soluţie de activitate cunoscută şi constantă a ionilor Ag^+, are un potenţial descris de ecuaţia lui Nernst, de forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \qquad (2.96)$$

Dacă în soluţie se introduce o concentraţie suficient de mare în ioni Cl^- care să asigure complexarea ionilor Ag^+ conform reacţiei

$$Ag^+ + 4Cl^- \rightleftharpoons (AgCl_4)^{3-}, \qquad (2.97)$$

atunci activitatea ionilor de argint din soluţie va fi dictată de stabilitatea complexului format, caracterizat de constanta de formare:

$$\beta_4 = \frac{a_{(AgCl_4)^{3-}}}{a_{Ag^+} a^4_{Cl^-}} \qquad (2.98)$$

În aceste condiţii ecuaţia (2.96), după substituirea a_{Ag^+} din (2.98), devine

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(AgCl_4)^{3-}}}{\beta_4} - \frac{RT}{F} \ln a^4_{Cl^-} \qquad (2.99)$$

Dacă activitatea ionilor de argint (menţinută constantă) este foarte mică în raport cu concentraţia ligandului Cl^-, iar stabilitatea complexului este suficient de mare ($\log \beta = 5,7$), practic întreaga cantitate de ioni Ag^+ este transformată în complex, a cărui activitate va fi constantă. În aceste condiţii, primii doi termeni ai ecuaţiei (2.99) sînt constanţi şi pot fi înglobaţi într-un termen ε^{01}, şi deci:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} - 4\frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (2.100)$$

Ecuaţia (2.100) indică reversibilitatea electrodului metal- complex (2.95) faţă de ionii Cl^-. Acest electrod metal-complex prezintă un potenţial constant numai în soluţii concentrate de ioni Cl^- (concentraţii de KCl mai mari decît 3 $mol.L^{-1}$) care să asigure formarea în soluţie numai a complexului $(AgCl_4)^{3-}$, caz în care poate fi folosit ca electrod de referinţă.

În tabelul 2.7 sînt prezentate tensiunile pentru cîteva celule electrochimice cu diferiţi electrozi metal-complex Ag I$(AgCl_4)^{3-}$ faţă de electrodul de calomel saturat (ESC). Dintre aceştia, cea mai bună comportare o prezintă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.7. - Tensiunile electromotoare ale celulelor Ag I $(AgCl_4)^{3-}$,Cl^- II ESC pentru diferite concentrații totale de ioni Ag^+ și Cl^- la 25^0C

C_{KCl} mol.L^{-1}	C_{AgNO_3} mol.L^{-1}	ε_1 volți
3,00	1.10-3	- 0,0542
3,00	1.10-3	- 0,0725
saturat	1.10-3	- 0,0963
saturat	2.10-4	- 0,0781
saturat	1.10-4	- 0,1548

electrodul Ag I $(AgCl_4)^{3-}$,KCl(sat), al cărui coeficient de variație a potențialului cu temperatura este similar celui al electrodului de calomel.

Electrodul de referințe metal-complex Ag I $(AgCl_4)^{3-}$, prezintă o serie de avantaje cum ar fi:

- un mod de preparare deosebit de simplu (un fir de argint bine curățat, într-o soluție de electrolit de concentrație constantă în ioni Ag^+ și saturată cu KCl;
- o bună rezistență la polarizare;
- nu se deteriorează la concentrații mari de KCl, așa cum se întîmplă cu electrodul de argint-clorură de argint;
- poate fi utilizat imediat după preparare;
- prezintă un coeficient de variație a potențialului, cu temeratură relativ mic, de 0,4mV/^{0}C.

Ca dezavantaje ale acestui electrod se pot menționa:

- expunerea prelungită la lumină intensă poate modifica valoarea potențialului de electrod;
- pentru preparare necesită reactivi de înaltă puritate;
- prezența unor liganzi mai puternic complexanți a ionilor Ag^+, decît Cl^-, produce o modificare a potențialului de electrod.

Un alt exemplu de electrod metal-complex îl constitule semicelula

$$Ag\ I\ Ag(NH_3)^{2+},NH_3 \qquad (2.101)$$

Pentru electrodul de argint

$$\varepsilon = \varepsilon^{01}_{Ag/Ag^+} + 0,05916\, lg[Ag^+] \qquad (2.102)$$

iar cînd electrodul este introdus în amoniac, se produce reacția:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_{2+} \qquad (2.103)$$

pentru care:

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 10^{7,2} \qquad (2.104)$$

Potențialul descris în ecuația (2.102), prin substituirea (Ag^+) din ecuația (2.104), devine

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,05916 \log \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta_2 [NH_3]^2} \qquad (2.105)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se impune condiția experimentală: $[NH_3] >> [Ag^+]$ și complexul format de moleculele de NH_3 cu ionii de argint este stabil, atunci:

$$[Ag^+] \approx [Ag(NH_3)_2^+] \qquad (2.106)$$

Dacă într-o serie de măsurări se menține constantă concentrația ionilor de argint, atunci $[Ag(NH_3)^{2+}]$=constant, și

$$\varepsilon = \varepsilon^{011} + 0{,}05916 \log \frac{1}{[NH_3]^2} \qquad (2.107)$$

unde $$\varepsilon^{011} = \varepsilon^{01} + 0{,}05916 \log [Ag] - 0{,}05916 \log \beta_2 \qquad (2.108)$$

și deci

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + 0{,}11806 \log [NH_3] \qquad (2.109)$$

relație care indică reversibilitatea electrodului metal-complex (2.101) față de moleculele de amoniac.

Răspunsul electrodului va fi:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \log [NH_3]} = -0{,}1180 \text{ Volți} \qquad (2.110)$$

prin urmare, la o variație de 10% a concentrației amoniacului se obține o variație a potențialului de 0,1180 volți.

Pentru determinarea concentrației amoniacului pe cale potențiometrică cu ajutorul electrodului metal-complex (2.101), se realizează celulele electrochimice:

$$Ag \mid (Ag(NH_3)_2)^+, NH_3(C_s) \parallel KCl(sat), Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (2.111)$$

$$Ag \mid (Ag(NH_3)_2)^+, NH_3(C_x) \parallel KCl(sat), Hg_2Cl_2 \mid Hg, \qquad (2.112)$$

de unde rezultă că:

$$p[NH_3]_x = p[NH_3]_s - \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_s}{0{,}1180} \qquad (2.113)$$

Pentru determinarea constantei de stabilitate a complexului format se va realiza celula electrochimică simetrică

$$Ag \mid (Ag(NH_3)_2)^+, NH_3 \parallel KCl(sat), Ag^+ \mid Ag \qquad (2.114)$$

pentru care relația (2.92) se va scrie:

$$\log [NH_3] = \frac{\varepsilon_{cel} \cdot z}{0{,}05916} - \frac{1}{2} \log \beta_2 \qquad (2.115)$$

de unde

$$\log \beta_2 = \frac{1 \cdot 2 \cdot \varepsilon_{cel}}{0{,}05916} - 2 \log [NH_3] \qquad (2.116)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3.2.3.3. Electrozi reversibili în raport cu ionii de hidrogen

(A) Electrodul de hidrogen

Semicelula electrochimică

$$Pt \mid H_2(1atm) \mid H^+ \qquad (2.117)$$

folosită în măsurările potenţiometrice, este denumită **electrod de hidrogen**. Acesta constă dintr-o plăcuţă din platină, imersată într-o soluţie de acid clorhidric în care se barbotează hidrogen la presiunea de o atmosferă. Reacţia care are loc pe suprafaţa acestui electrod este un proces de oxido-reducere:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2H_2(g), \qquad (2.118)$$

în care ionii de hidrogen sînt în echilibru cu hidrogenul molecular dizolvat, prin intermediul electronilor furnizaţi de metalul nobil, de obicei platină sau paladiu. Potenţialul electrodului de hidrogen poate fi exprimat prin relaţia

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{H_2/H^+} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \qquad (2.119)$$

în care: pH_2 reprezintă presiunea parţială a hidrogenului gazos barbotat. Pentru o presiune parţială a hidrogenului gazos constantă şi egală cu 1 atm., ecuaţia (2.119) se poate scrie sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{H_2/H^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (2.120)$$

În condiţii standard în care $p_{H2} = 1$atm. şi $a_{H^+} = 1{,}00$ concentraţia HCl de aprox.1,8N) potenţialul electrodului de hidrogen devine egal cu potenţialul său standard, $\varepsilon_{H^+} = \varepsilon^0_{H_2/H^+}$. Prin convenţie, potenţialul standard al electrodului de hidrogen este considerat egal cu zero şi acest electrod constituie **electrodul primar** (etalon, standard) al tuturor măsurătorilor potenţiometrice, deoarece $\varepsilon^0_{H_2/H^+}$ este proporţional cu $\log k_0$ (constanţa cuplului de referinţă pentru echilibrele redox). În condiţii standard, electrodul de hidrogen este reprezentat prin semicelula:

$$Pt \mid H_2(1atm) \mid H^+(a_{H^+} = 1{,}00) \qquad (2.121)$$

şi funcţionează drept **electrod de referinţă etalon în potenţiometrie**.

Ţinînd seama de convenţia $\varepsilon^0_{H_2/H^+} = 0$, relaţia (2.120) devine

$$\varepsilon_{H_2/H^+} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -0{,}05916 \ pH \qquad (2.122)$$

Dependenţa potenţialului unui electrod de hidrogen de concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie, reprezentată grafic în coordonate semilogaritmice ε_{H_2/H^+} – pH (figura 2.23), este o dreaptă cu panta:

$$\frac{\Delta \varepsilon_{H_2/H^+}}{\Delta pH} = -\frac{2{,}3026RT}{F} = -0{,}05916 \ Volti \qquad (2.123)$$

Termenul $\Delta\varepsilon / \Delta pH$ poartă denumirea de **sensibilitate** electrodului de hidrogen sau **răspunsul teoretic** la variaţia pH-ului soluţiei, el avînd valoarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

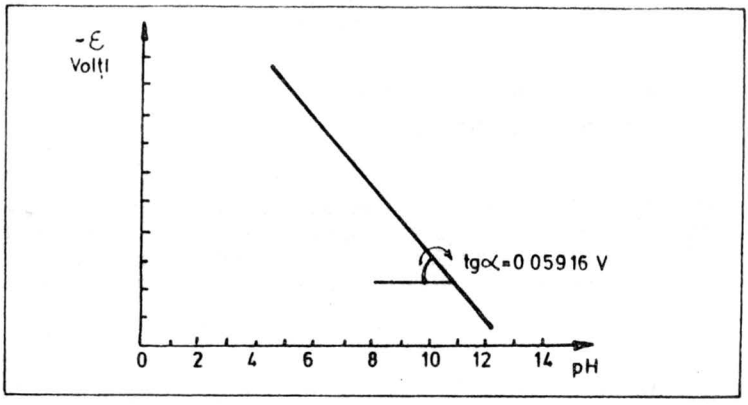


Figura 2.23. - Răspunsul electrodului de hidrogen.

de -0,05916 volți/pH. Răspunsul electrodului de hidrogen la variația pH-ului are aceeași valoare cu cel teoretic pe toată scara normală de pH (0-14)

Relația (2.122) poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon^{0}_{H_2/H^+} = -0{,}05916\,pH,. \qquad (2.124)$$

care arată că potențialul de electrod pentru electrodul de hidrogen devine mai negativ (catodic) cu creșterea pH-ului soluției, și invers. De asemenea, potențialul electrodului de hidrogen devine mai negativ cînd presiunea parțială a hidrogenului crește. Presiunea parțială a hidrogenului gazos depinde, la rîndul său, de presiunea atmosferică în momentul efectuării măsurătorilor. Dacă se măsoară tensiunea unei celule electrochimice de hidrogen, la o presiune atmosferică diferită de o atmosferă, valoarea obținută trebuie corectată cu valoarea corespunzătoare a potențialului acestui electrod cu presiunea. Ținînd seama de relația (2.119), termenul de corecție al tensiunii electromotoare în funcție de presiune poate fi redat prin relația:

$$\Delta\varepsilon_{H_2/H^+} = \frac{2{,}3026\,RT}{2F} \ln\left(\frac{760}{p_{H_2}}\right) \qquad (2.125)$$

Presiunea parțială a hidrogenului, p_{H2}, este dependentă de presiunea atmosferică (p) și de presiunea de vapori a soluției, p_s:

$$p_{H2} = p - p_s \qquad (2.126)$$

Dacă soluția este diluată, presiunea de vapori a acesteia este considerată ca fiind practic egală cu presiunea de vapori a solventului. Corecțiile $\Delta\varepsilon$ calculate cu ajutorul ecuației (2.125) pentru soluții apoase sînt tabelate pentru presiuni cuprinse între 720 mm și 775 mm coloană de mercur, și temperaturi cuprinse între 0^0 și 95^0C.

În cazul măsurărilor de mare precizie, este indicat să se țină seama și de procesul de saturare și suprsaturare locală cu hidrogen, proces datorat excesului de presiune necesar pentru a face să barboteze hodrogenul gazos în soluție. Această suprasaturare nu corespunde exact excesului de presiune calculat, considerînd adîncimea barbotorului în soluția din celulă. Constatînd că suprasaturarea cu hidrogen corespunde unui exces virtual de presiune egal cu 43% din excesul real de presiune, Hills și Ives au stabilit pe cale semiempirică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

termenul de corecție 0,4h/1,36. Dacă se ține seama de acest efect, denumit **efect de adîncime,** relația (2.126) devine:

$$p_{H2}=p-p_e+0,4h/1,36, \qquad (2.127)$$

unde h este adîncimea imersării barbotorului în soluție.

În cazul unor celule cu geometrie neadecvată, au fost puse în evidență erori cauzate de un efect de subsaturare a soluției cu hidrogen gazos. Subsaturarea este cauzată de un echilibru care se stabilește între soluția de pe suprafața electrodului și părți din restul soluției, care din cauza formei neadecvate a celulei, nu sînt saturate cu hidrogen.

În mod obișnuit, electrodul de hidrogen este cuplat cu electrodul de calomel saturat sau cu electrodul de argint-clorură de argint. În astfel de celule, electrodul de hidrogen constituie polul negativ al celulei la toate valorile normale de pH și, ca atare, corecțiile $\Delta\varepsilon$ datorate presiunii trebuiesc adunate la tensiunea celulei.

Domeniul de presiuni în care au fost efectuate pînă în prezent măsurări cu electrodul de hidrogen este cuprins între 0,01atm. și 1000atm. Electrodul de hidrogen poate fi, de asemenea utilizat în măsurări efectuate la temperaturi ridicate, care pot ajunge pînă la 250^{0}C.

Numeroase specii chimice eventual prezente în soluție reacționează ireversibil în prezența electrodului platină-hidrogen, influențînd răspunsul acestuia la activitatea ionilor de hidrogen. În general, nu este admisă în soluție prezența agenților oxidanți, cum sînt de exemplu, azotații în mediu acid, clorații, cromații, permanganații, ionii de Fe(III). Numeroși compuși organici aromatici prezenți în soluție pot fi reduși de hidrogenul gazos aflat în contact cu negrul de platină. Analog, compușii organici nesaturați, sulfurile, bioxidul de sulf, suferă unele transformări chimice în contact cu electrodul de hidrogen. Clorurile, sărurile de plumb, cadmiu, taliu(I) precum și cationii metalelor mai nobile decît hidrogenul ca: Cu^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, suferă reacții de reducere sau depuneri pe suprafața electrodului, distrugîndu-i activitatea. Prezența substanțelor care produc reacții secundare pe electrodul de hidrogen, face ca tensiunea celulei să nu fie reproductibilă. Adeseori tensiunea celulei nu poate ajunge la o valoare constantă și variază în funcție de debitul de hidrogen gazos sau de agitarea soluției.

Inconvenientele provocate de prezența unora din substanțele menționate pot fi uneori atenuate sau chiar îndepărtate prin utilizarea de straturi de negru de platină depuse pe electrod sau, mai bine, prin înlocuirea negrului de platină cu negru de paladiu.

Practic, electrodul de hidrogen constă dintr-o plăcuță din platină pe care s-a depus un strat foarte subțire de platină, paladiu sau iridiu fin divizat (negru de platină, negru de paladiu), depunerea fiind realizată pe cale electrochimică. Acest electrod este imersat în soluția de măsurat, prin care se barbotează hidrogen gazos foarte pur, astfel încît suprafața electrodului și soluția să fie în permanență saturate cu gaz. Depunerea electrolitică de metal fin divizat are rol de catalizator al reacției de electrod și de suport al electronilor angajați în procesul electrochimic. Acțiunea catalitică este mai puternică la electrozii acoperiți cu negru de platină, în comparație cu depunerile din celelalte metale platinice, folosite în acest scop. Din această cauză, electrozii din platină sînt preferați în majoritatea măsurărilor. Electrodul de platină poate cataliza însă,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reacţii de reducere a componenţilor soluţiei de măsurat şi în acest caz se preferă un electrod mai puţin activ cum este, de exemplu, cel acoperit cu paladiu.

Grosimea şi caracterul depunerii electrolitice de negru de platină sau de paladiu nu influenţează în general rezultatele obţinute în măsurătorile de pH. În majoritatea cazurilor se obţine acelaşi rezultat cu electrozii acoperiţi cu depuneri cenuşii abia vizibile sau suprafeţe de un negru intens. Trebuie totuşi evitate straturile prea groase de negru de platină deoarece acestea dau o inerţie electrodului în ceea ce priveşte atingerea potenţialului său de echilibru.

Electrozii de platină platinaţi sau paladaţi nu trebuie păstraţi în contact cu aerul. De asemenea, trebuie evitată uscarea lor, care duce la pierderea activităţii catalitice. Păstraţi în condiţiile indicate, aceşti electrozi îşi menţin activitatea timp de 10-20 zile, după care stratul metalic depus trebuie reînoit.

Hidrogenul gazos necesar saturării soluţiilor din celule cu electrod de hidrogen, trebuie să fie de puritate corespunzătoare. Gazele inerte, ca de exemplu azotul, nu au acţiune chimică asupra procesului de electrod decît prin modificarea presiunii parţiale a hidrogenului gazos barbotat. Bioxidul de carbon poate schimba în măsură însemnată concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie, iar oxigenul care este redus pe suprafaţa electrodului de platină poate da naştere la reacţii secundare care influenţează potenţialul de electrod. Prin urmare, puritatea perfectă a hidrogenului gazos utilizat în celulele electrochimice este deci absolut necesară. Hidrogenul necesar se obţine, de obicei prin electroliza unei soluţii de hidroxid alcalin.

(B) Electrodul de sticlă

Deşi electrodul de hidrogen permite determinarea nemijlocită a concentraţiei ionilor de hidrogen în condiţii de perfectă reproductibilitate, el este înlocuit aproape în exclusivitate de către electrodul de sticlă în măsurările curente de pH. Folosit pentru prima dată în 1906 de către M.Cremer, electrodul de sticlă a căpătat o largă utilizare analitică abia în ultimele două, trei decenii, odată cu perfecţionarea aparaturii electronice de măsurat. Necesitatea efectuării măsurărilor potenţiometrice cu instrumente electronice este datorată rezistenţei electrice interioare foarte mari a acestor electrozi, ceea ce constituie, de fapt, unul dintre dezavantajele majore în comparaţie cu electrodul de hidrogen.

Electrodul de sticlă face parte din categoria electrozilor cu membrană, utilizarea sa în măsurările potenţiometrice de pH bazîndu-se pe faptul că potenţialul ce apare la interfaţa soluţie-membrană de sticlă este determinat de concentraţia ionilor de hidrogen din soluţie. Aşa cum se va arăta în continuare, dependenţa potenţialului electrodului de sticlă de concentraţia ionilor de hidrogen, urmează o lege suficient de definită numai într-un domeniu de concentraţii mai restrîns în comparaţie cu electrodul de hidrogen. Acest domeniu de concentraţie este situat în scara normală de pH şi se întinde aproximativ de la pH=1,0 la pH=11,0. Studii amănunţite asupra comportării electrodului de sticlă în soluţii puternic bazice au scos în evidenţă o dependenţă anormală a potenţialului de electrod şi posibilităţile de corectare a măsurătorilor în astfel de soluţii.

Electrodul de sticlă este alcătuit dintr-un balon mic (forma sa diferind adesea) în care se introduce o soluţie tampon cu un pH cunoscut şi un electrod de referinţă intern (figura 2.24).

Sticla necesară confecţionării acestui tip de electrozi are o compoziţie specială care îi asigură o serie de calităţi necesare ca:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- sensibilitate mare la variaţia de pH;
- rezistenţă electrică convenabilă în raport cu posibilităţile actuale ale instrumentelor de măsură;
- durabilitatea mecanică în timp;
- higroscopicitate ridicată necesară procesului de schimb ionic de la interfaţa membrană-soluţie.

Această sticlă este livrată de firmele producătoare sub diferite denumiri comerciale (Schott 4073, Corning 0,15, etc.) şi are în general o compoziţie care corespunde la: 72,2% şi SiO_2, 6,4% CaO şi 21,4% Na_2O. În ultimii ani, prin înlocuirea sodiului cu litiu s-au obţinut sticle din care sînt fabricaţi electrozi care permit efectuarea de măsurări exacte în domeniul alcalin, pînă la

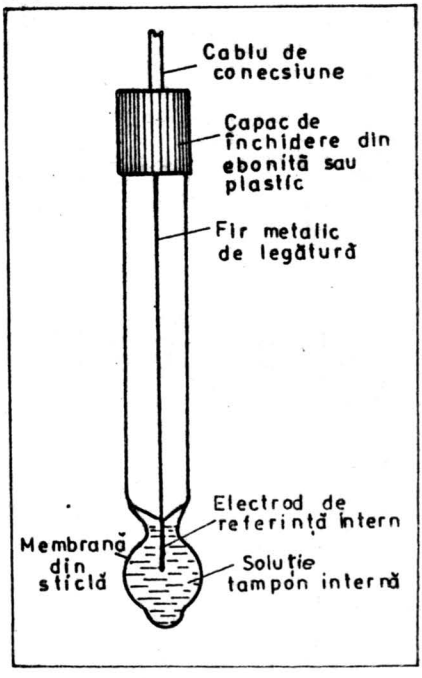


Figura 2.24 - Reprezentarea schematică a unui electrod de sticlă

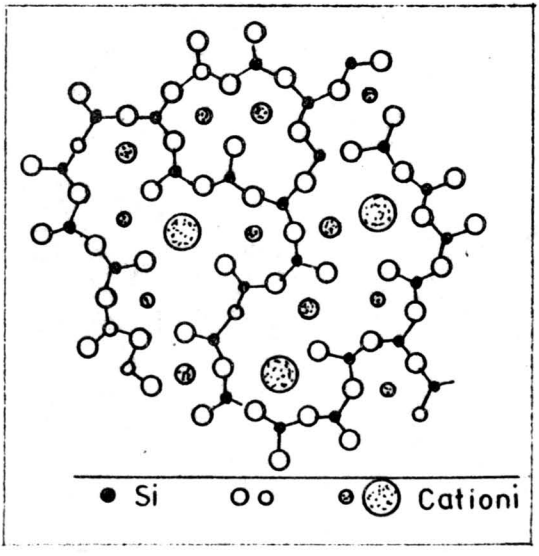


Figura 2.25 - Reprezentarea schematică a structurii sticlei pentru electrozi

pH=12- 13. De asemenea, bioxidul de uraniu şi bioxidul de germaniu conferă sticlei de membrane calităţi superioare.

Pentru a putea explica infuenţa ionilor de hidrogen asupra potenţialului membranei de sticlă a electrodului este necesar să se cunoască mai întîi constituţia sticlei pentru electrozi.

După Zachariasen, atomii şi ionii din constituţia sticlei pentru electrozi sînt legaţi prin forţe de aceeaşi natură ca în cristale oscilînd totodată în jurul unei poziţii de echilibru. Scheletul rigid al reţelei este format din lanţuri de atomi de siliciu şi oxigen (figura 2.25). Cationii metalelor alcaline şi alcalino-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pămîntoase ocupă golurile din această rețea, fiind menținuți în poziție de echilibru prin forțe secundare. Ei dispun de o anumită libertate de mișcare, mai ales sub influența unui cîmp electric exterior. La suprafața de contact dintre membrana de sticlă și soluție, sub influența moleculelor de apă, cationii metalici pot părăsi rețeaua sticlei, trecînd în soluție. Deoarece în apă se află ioni de hidrogen care au o mobilitate foarte mare, aceștia pot pătrunde în membrana de sticlă în locurile rămase libere prin migrarea cationilor metalici în soluție. Apa are deci un rol important în mecanismul de schimb ionic care are loc la suprafața electrozilor. Prin urmare, la introducerea unei asemenea membrane de sticlă într-un solvent polar (de exemplu, apa) cationii metalici pot trece din rețeaua sticlei în solvenți sub influența moleculelor solventului (figura 2.26). În procesul

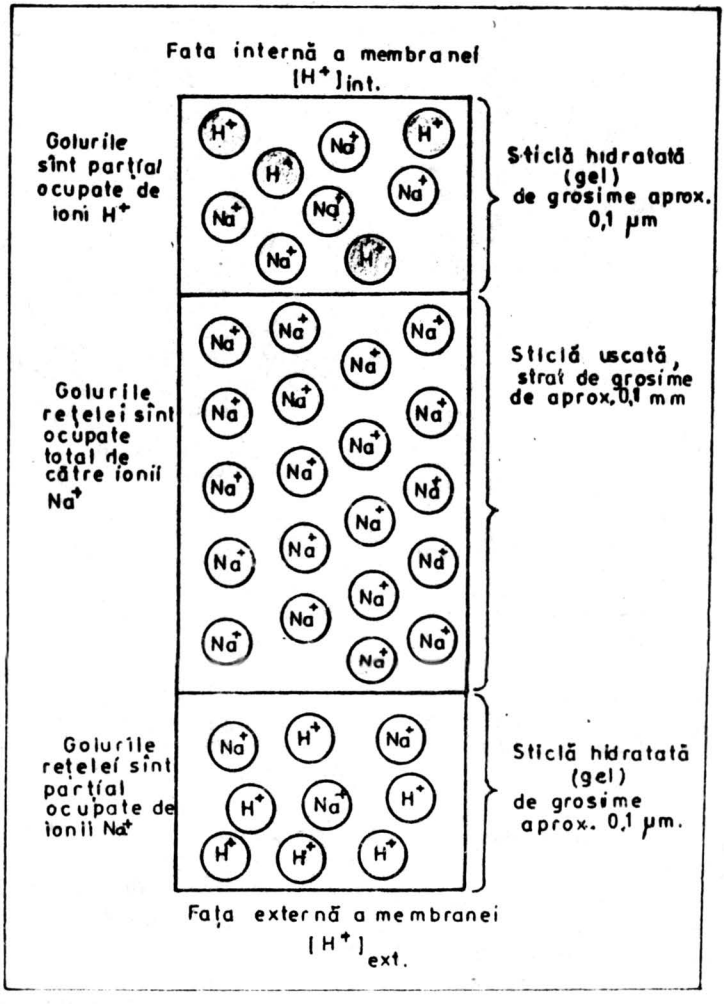


Figura 2.26 - Reprezentarea schematică a unei secțiuni printr-o membrană de sticlă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

invers, de trecere a cationilor din soluţie în reţeaua membranei, fenomen de asemenea posibil, pot participa însă şi alţi ioni din soluţie. În cazul unui solvent protogen, ionii de hidrogen pot pătrunde în reţeaua membranei de sticlă, în urma unui proces de schimb ionic, în sensul celor de mai sus, conform echilibrului:

$$(Na^+)_{st} + (H^+)_w \rightleftharpoons (Na^+)_w + (H^+)_{st} \qquad \textbf{(2.128)}$$

Ionii de hidrogen fiind însă hidrataţi (solvataţi), procesul de schimb ionic între cationii din reţea şi ionii de hidrogen din soluţie este însoţit de un transport al moleculelor de solvent şi deci de pătrunderea acestora în membrane de sticlă, fenomen care conduce la o "umflare" a suprafeţei membranei. Solventul are deci un rol important în procesul de schimb ionic. După pătrunderea ionilor de hidrogen în reţeaua membranei de sticlă, se stabileşte un echilibru de schimb între ionii de hidrogen din membrană şi cei din soluţie. Acest echilibru constituie de fapt procesul chimic căruia i se datorează potenţialul care apare la interfaţa membrană-soluţie. Evident, procese similare se petrec pe ambele feţe ale membranei. Un astfel de proces poate fi reprezentat prin echilibru:

$$(H^+)_w \rightleftharpoons (H^+)_{st}, \qquad \textbf{(2.129)}$$

în care notaţiile w şi st se referă la cele două faze, soluţie (w), respectiv membrană(st).

Este cunoscut faptul că odată cu descoperirea electrodului de sticlă, interesul privind abordarea teoretică a potenţialului acestuia a crescut foarte mult, ceea ce s-a materializat în numeroase lucrări publicate şi care au perims conceperea unor teorii ale electrodului de sticlă. Teoriile electrodului de sticlă, care au în vedere caracteristicile principale ale acestuia, sau dependenţa de timp a potenţialului electrodului, consideră că permit o interpretare cantitativă a acestor corelaţii. Aceste teorii se pot grupa astfel:

a) teorii ale potenţialului interfacial:

- (1) - teoria distribuţiei ionilor;
- (2) - teoria adsorbţiei;
- (3) - teoria mecanic-statistică;
- (4) - teoria schimbului ionic.

b) teorii ale potenţialului de difuzie:

- (1) - teoria membranelor semi-permeabile;
- (2) - teoria joncţiunii lichide.

c) teoria unificată (potenţial interfacial şi de difuzie)

Unele dintre aceste teorii (cea a adsorţiei, mecanic statistică, schimbul ionic) permit o interpretare cantitativă privind "eroarea alcalină" a electrodului de sticlă, menţionîndu-se abaterile potenţialului în domeniu de pH alcalin (pentru pH>9,00) de la valoarea teoretică nernstiană. Deoarece teoria unificată permite o corelare a datelor experimentale cu condiţiile stabilite teoretic, ea este în prezent acceptată. Ipotezele care au stat la fundamentarea teoriei unificate pot fi considerate următoarele:

(a) Se acceptă că potenţialul electrodului este determinat de potenţialul de difuzie cît şi de potenţialul interfacial;

(b) Potenţialele interfaciale sînt consecinţa unei distribuţii corespunzătoare echilibrului de schimb ionic;

(c) Diferenţa dintre mobilităţile ionilor care traversează membrana sub acţiunea unei diferenţe de potenţial electrochimic determină apariţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

potențialului de difuzie, care se evaluează prin integrarea ecuațiilor de flux Nernst-Planck;

(d) Modelul pentru membrana de sticlă este asimilat cu o membrană cu sarcini fixate a căror concentrație este constantă, sarcinile fiind distribuite uniform sau neuniform în interiorul membranei și fiind independente de concentrația soluțiilor externe, iar transportul solventului prin membrană și respectiv accesul cationilor (anionilor) în membrană fiind excluse.

Ținînd seama de echilibrul (2.129), se poate scrie expresia potențialului de membrană:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0 + 0{,}05916 \log \left(\frac{(a_{H^+})_w}{(a_{H^+})_{st}} \right) \qquad \textbf{(2.130)}$$

Considerînd constantă activitatea $(a_{H^+})_{st}$ (în membrana de sticlă), se scrie expresia potențialului de membrană pentru fața externă a acesteia:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0_{st} + 0{,}05916 \log (a_{H^+})_w \qquad \textbf{(2.131)}$$

în care $(a_{H^+})_w$ este activitatea ionilor de hidrogen în soluția externă, iar ε^0_{st} este potențialul standard al membranei, adică:

$$\varepsilon^0_{st} = \varepsilon^0 - 0{,}05916 \log (a_{H^+})_{st} \qquad \textbf{(2.132)}$$

unde $(a_{H^+})_{st}$=constant

Expresia (2.131) este deopotrivă valabilă și pentru interfața interioară a electrodului unde se află soluția tampon internă deci activitatea ionilor de hidrogen rămîne constantă și ca atare ε_{stint} =const. la interfața interioară. În figura 2.26 s-a prezentat schematic o secțiune prin membrana unui electrod de sticlă, iar în cele ce urmează se va reprezenta schematic secvența care constituie un electrod de sticlă (2.133). în care prin II s-a reprezentat

Electrode de referință intern	Soluție tampon internă	Soluția de analizat externă	**(2.133)**

membrana.

Structura cristalină a sticlei poate fi diferită pe cele două fețe ale membranei, și deci potențialul chimic al ionilor de hidrogen în sticlă poate fi diferit la cele două interfețe. Acest fenomen poate fi pus în evidență măsurîndu-se tensiunea unei celule de formă simetrică:

Ag,AgCl	Soluție tampon pH_1	Soluție tampon pH_2	AgCl,Ag,	**(2.134)**

în care cei doi electrozi de referință și soluțiile tampon din stînga și dreapta membranei de sticlă sînt identice. Pentru majoritatea membranelor de sticlă se găsesc valori diferite ale potențialului pe cele două interfețe ale membranei, așa cum s-a arătat mai sus. Valoarea tensiunii celulei (2.134) $\varepsilon_{asim} \neq 0$, se numește **tensiune de asimetrie**. Deoarece cele două suprafețe ale membranei de sticlă se pot modifica în timp și tensiunea de asimetrie este inclusă în valoarea ε^{01}_{st}, variația valorii sale în timp impune reetalonarea periodică a electrozilor de sticlă.

Pentru a obține tensiunea unei celule electrochimice care include un electrod de sticlă ca electrod indicator și un electrod de calomel saturat ca electrod de referință, conform figurilor 2.27 și 2.28 este necesar să se însumeze

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

toate potenţialele existente, deci: potenţialul electrodului de referinţă intern, ε_{refint}; tensiunea de difuziune, ε_{lj}, între soluţia electrolitului din electrodul de referinţă şi intern, potenţialul electrodului de referinţă extern, adică:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{stext} + \varepsilon_{refext} + \varepsilon_{stint} + \varepsilon_{refint} + \varepsilon_{lj} \qquad (2.135)$$

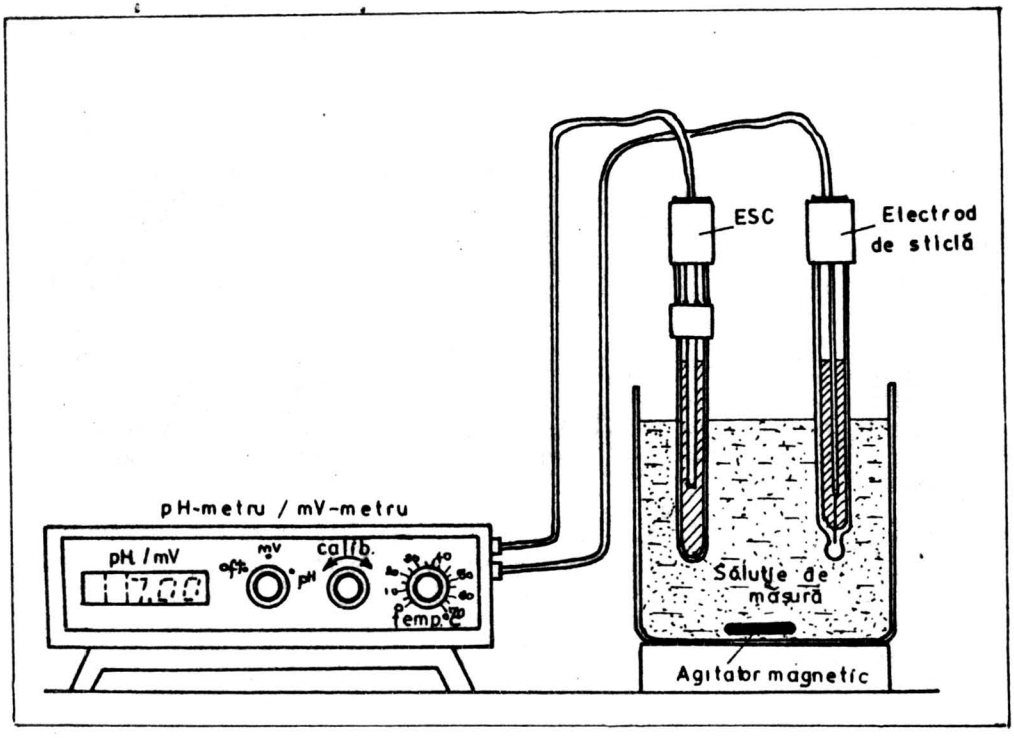


Figura 2.27 - Reprezentarea schematică a unei celule ce conţine un electrod de sticlă şi a instrumentului pentru măsurarea tensiunii celulei, respectiv a pH-ului soluţiei (mV-metru/pH- metru)

$$\underset{\text{Electrodul de referinţă extern.}}{\text{SCE}} \; \underset{\varepsilon_{refext}}{\text{II}} \; \underset{\text{Soluţie de analit externă}}{(H^+)_{ext}} \; \underset{\varepsilon_{lj}}{\text{I}} \; \underset{\varepsilon_{stex}}{\text{membrană de sticlă}} \; \underset{\varepsilon_{stin.}}{\text{I}} \; \underset{\text{Electrod de sticlă.}}{(H^+)_{int},(Cl^-)_{int}} \; \underset{\varepsilon_{refint}}{\text{I}} \; \underset{\text{Electrodul de referinţă intern.}}{Hg_2Cl_2 \text{ I } Hg}$$

Figura 2.28 - Reprezentarea schematică a celulei din figura 2.27 cît şi a potenţialelor dezvoltate pe această cale.

Dintre toţi aceşti termeni, ultimii patru sînt constanţi şi pot fi înglobaţi în tensiunea standard a celulei:

$$\varepsilon_{st}^{01} = \varepsilon_{refext} + \varepsilon_{refint} + \varepsilon_{stint} + \varepsilon_{lj} \qquad (2.136)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi ca atare, expresia finală a dependinţei potenţialului unui electrod, respectiv tensiunea celulei în care este înglobat (considerate în ansamblu) de activitatea ionilor de hidrogen din soluţie poate fi scrisă:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{st}^{01} + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+})_w = \varepsilon_{st}^{01} + 0{,}05915 \log(a_{H^+})_w \qquad (2.137)$$

Variaţia potenţialului electrodului de sticlă în funcţie de activitatea ionilor de hidrogen din soluţie nu respectă todeauna relaţiile (2.131), respectiv (2.137). Abateri importante se constată în medii puternic acide, puternic bazice şi în amestecuri de solvenţi. Adesea, chiar în domeniul de aciditate favorabil răspunsul acestui electrod, 2<pH<11, răspunsul practic al electrodului de sticlă, $\Delta\varepsilon/\Delta pH$, nu corespunde valorii teoretice cerută de relaţia (2.131), cauza constituind-o modificarea structurii sticlei, deci a condiţiei fizice şi chimice a suprafeţelor internă şi externă ale membranei de sticlă a electrodului, deci apariţiei tensiunii de asimetrie. Instrumentele moderne, însă, sînt prevăzute cu posibilitatea corectării răspunsului practic al electrodului prin aducerea lui la valoarea teoretică ca urmare a efectuării operaţiei de etalonare înaintea fiecărui set de măsurări.

Comportarea anormală a electrodului de sticlă în medii puternic acide şi în amestecuri solvent-apă, ca de altfel şi în soluţii mai puţin acide dar cu tărie ionică mare, se datorează faptului că la reacţia de schimb a ionilor de hidrogen iau parte şi moleculele de apă, care hidratează aceşti ioni. Reacţia de schimb de la interfaţa soluţie-membrană de sticlă (2.129), trebuie scrisă sub forma:

$$(H^+)_w + H_2O_{(p1)} \rightleftharpoons (H^+)_{st} + H_2.O_{(p2)} \qquad (2.138)$$

în care p_1 şi p_2 sînt presiunile de vapori ale apei în cele două faze, şi deci expresia potenţialului de electrod va fi:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^{01} + 0{,}05916 \log \left(\frac{(a_{H^+})_w \, (a_{HOH})_w}{(a_{H^+})_{st} \, (a_{HOH})_{st}} \right) \qquad (2.139)$$

Cum însă activitatea ionilor de hidrogen şi cea a apei din membrană rămîn constante, atunci:

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^{01} + 0{,}05916 \log(a_{H^+})_w + 0{,}05916 \log(a_{HOH})_w \qquad (2.140)$$

Relaţia (2.140) arată faptul că potenţialul electrodului de sticlă depinde deopotrivă, atît de activitatea ionilor de hidrogen, cît şi de activitatea apei din soluţia de analizat. În soluţiile apoase de aciditate medie şi cu tăria ionică scăzută, activitatea apei din soluţie practic egală cu activitatea apei pure, deci egală cu unitatea. Prin urmare, în aceste condiţii, ultimul termen al ecuaţiei (2.140) devine egal cu zero. În astfel de condiţii, electrodul de sticlă se comportă similar electrodului de hidrogen, cu excepţia faptului că răspunsul practic la pH diferă de la un electrod la altul şi de valoarea teoretică.

Abaterea răspunsului electrodului de sticlă în soluţii a căror activitate a apei este diferită de unitate (puternic acide, tărie ionică ridicată, amestecuri solvent-apă) faţă de expresia (2.136) este reprezentată de ultimul termen al expresiei (2.140):

$$\Delta\varepsilon = 0{,}05916 \log(a_{H_2O})_w \qquad (2.141)$$

Dacă în măsurările potenţiometrice nu se ţine cont de aportul adus la valoarea potenţialului electrodului de sticlă de termenul activităţii apei, se fac

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

erori însemnate care pot ajunge pînă la zeci de milivolţi. Erorile corespunzătoare valorii $\Delta \varepsilon_{st}$ în unităţi de pH sînt denumite **erori negative**.

În soluţii puternic alcaline (pH>12), concentraţia ionilor alcalini fiind foarte mare faţă de cea a ionilor de hidrogen trebuie considerată şi activitatea ionilor alcalini. Studiind comportarea electrodului de sticlă în soluţii puternic bazice şi considerînd echilibru de schimb ionic:

$$(H^+)_w + (Na^+)_{st} \rightleftharpoons (H^+)_{st} + (Na^+)_w, \qquad (2.142)$$

se stabileşte următoarea expresie a potenţialului electrodului de sticlă

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon^0_{st} + 0{,}05916 \log(a_{H^+} + k_{H^+/Na^+} \cdot a_{Na^+}) \qquad (2.143)$$

în care k_{H^+/Na^+} reprezintă constanta echilibrului de schimb ionic (2.142). Abaterea răspunsului electrodului de sticlă în medii puternic alcaline, de la valoarea cerută de expresia (2.137), se numeşte **eroare pozitivă** sau **eroare alcalină**

Ecuaţia (2.143) reprezintă un caz particular al ecuaţiei lui Nikolsky, scrisă pentru cazul în care în soluţie este prezent un ion interferat B^{z+}, alături de ionul de determinat A^{z+}, atunci cînd la interfaţă

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{zF} \ln(a_{A^{z+}} + k_{A^{z+}/B^{z'+}} \cdot a_{B^{z'+}}^{z/z'}) \qquad (2.144)$$

electrod-soluţie se consideră că are loc reacţia de schimb ionic

$$A^{z+}_{st.} + B^{z'+}_{w} \rightleftharpoons B^{z'+}_{st.} + A^{z+}_{w} \qquad (2.145)$$

Comportarea electrozilor de sticlă în medii puternic alcaline a făcut

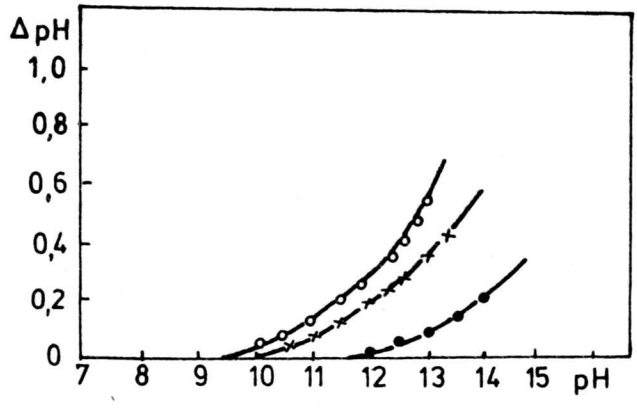


Figura 2.29 - Erorile pozitive ale unor electrozi de sticlă:(1) electrod de sticlă standard; (2) electrod de sticlă pentru temperaturi joase; (3) electrod de sticlă cu eroare alcalină mică.

obiectul a numeroase studii, fiind aduse o serie de precizări utile folosirii practice a electrozilor de sticlă în diferite medii (figura 2.29)

Au fost realizate membrane speciale din sticlă destinate constituirii electrozilor reversibili, atît în raport cu ionii de hidrogen în soluţii cu pH>12, cît şi în raport cu ionii alcalini: Na^+, K^+, Rb^+.

Din cele expuse rezultă că electrodul de sticlă poate fi utilizat pentru măsurarea activităţii ionilor de hidrogen într-un domeniu larg de concentraţii. Se impune o etalonare a acestui electrod înainte de efectuarea măsurătorilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un factor important de care trebuie să se țină seama în măsurările potențiometrice de pH cu electrodul de sticlă este **temperatura**. Aceasta poate acționa asupra potențialului electrodului de sticlă prin:

- variația potențialului de membrană cu temperatura, conform relației (2.137)
- variația pH-ului soluției tampon interne;
- variația potențialului electrodului de referință intern;
- variația tensiunii de difuzie a electrodului de referință, în cazul utilizării unor astfel de electrozi;
- variația suprafeței active a membranei de sticlă prin deteriorarea acesteia;
- variația rezistenței electrice a membranei de sticlă.

Temperatura infuențează în mod însemnat măsurările cu electrodul de sticlă ca urmare a variației rezistenței membranei de sticlă. Rezistența specifică ρ (rezistivitate) a sticlei este dată de o relație de forma $1/\rho = Xe^{-Y/RT}$, în care X și Y sînt două constante caracteristice fiecărei sticle. Rezistența unei membrane de sticlă se micșorează deci rapid cu creșterea temperaturii, ceea ce conduce la creșterea sensibilității electrodului. Din acest punct de vedere, nu trebuie neglijată situația inversă a creșterii însemnate a rezistenței membranei de sticlă la temperaturi scăzute. În cazul unui electrod obișnuit ($R=100M\Omega$ la 25^0C) rezistența sa în jurul lui 0^0C crește pînă la cîteva mii de $M\Omega$. La astfel de temperaturi, măsurările vor fi mai puțin precise din cauza micșorării sensibilității instrumentului de măsură.

Electrozii de sticlă prezintă o serie de avantaje față de ceilalți electrozi indicatori ai ionilor de hidrogen, cum ar fi:

- precizia măsurărilor pe un domeniu larg de pH (1,00-10,00);
- timp de răspuns foarte scurt;
- măsurările efectuate pe această cale nu sînt influențate de coloratia soluțiilor sau de prezența unor precipitate, emulsii, suspensii, etc.;
- nu necesită introducerea în soluția de analizat a altor substanțe, făcînd posibilă astfel utilizarea probelor și pentru efectuarea altor determinări;
- măsurările nu sînt afectate de prezența unor compuși oxidanți sau reducători.

De asemenea, electrozii de sticlă prezintă și unele dezavantaje, cum ar fi:

- datorită rezistenței electrice mari a sticlelor de membrană ($100M\Omega$ - $1000M\Omega$) este necesară aparatură electronică pentru efectuarea măsurărilor;
- fragilitatea membranei de sticlă;
- modificarea în timp a tensiunii de asimetrie, lucru care face necesară reetalonarea periodică a electrozilor;
- prezintă erori pozitive sau negative în cazul măsurărilor efectuate în medii puternic accide, puternic bazice, în soluții cu tărie ionică ridicată sau în solvenți neapoși și amestecuri apă-solvent neapos.

În funcție de scopurile în care sînt utilizați, electrozii de sticlă pot avea forme constructive diferite. Pentru protejarea balonașului de sticlă al

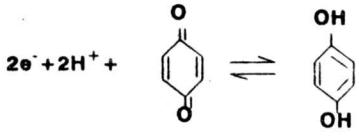
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electrodului, o serie de firme au prevăzut, pentru unii electrozi, tuburi protectoare din material plastic (stiplex, epoxil, bachelită) sau din sticlă, prevăzute cu orificii pentru pătrunderea soluției de analizat. În țara noastră, Institutul de Chimie Cluj realizează diferite tipuri de electrozi de sticlă pentru măsurări de pH, atît în laboratoarele de analiză și control cît și în industrie.

(c) Electrodul de chinhidronă

Electrodul de chinhidronă face parte din categoria electrozilor redox (speța zero) și este format dintr-un electrod inert din platină sau aur, imersat în soluția supusă măsurării care, în prealabil, a fost saturată cu chinhidronă.

Este cunoscut faptul că cele mai multe substanțe organice dau procese ireversibile de electrod și deci asemenea reacții nu pot fi studiate prin metode termodinamice. Totuși, o clasă relativ restrînsă de substanțe organice dau reacții de oxido-reducere reversibile, cea mai mare parte dintre acestea posedînd o structură chinoidă. Cel mai simplu sistem de asemenea compuși îl constituie chinona și hidrochinona, care poate fi reprezentat prin echilibrul:



(2.146)

sau altfel scris:

$$2e^- + 2H^+ + Q \rightleftharpoons H_2Q, \qquad (2.147)$$

unde H_2Q este hidrochinona, iar Q este chinona. Compusul utilizat efectiv este chinhidrona, care este un amestec echimolar de chinonă și hidrochinonă, la a cărui dizolvare în apă se stabilște echilibrul:

$$Q.H_2Q \rightleftharpoons Q.H_2O \rightleftharpoons Q + H_2Q$$

(solid) (în soluție) (în soluție)

(2.148)

Chinona în soluție poate suferi însă o reacție de reducere exprimată prin echilibrul:

$$Q + 2e^- \rightleftharpoons Q^{2-} \qquad (2.149)$$

Ca urmare a acestu echilibru, electrodul de platină sau de aur, va căpăta un potențial de echilibru, conform ecuației:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Q^{2-}}}{a_Q} \right) \qquad (2.150)$$

În același timp în soluție se mai pot produce și alte reacții care pot influența echilibru (2.149). Astfel, hidrochinona H_2Q fiind un acid bibazic, va disocia parțial, conform următoarelor echilibre:

$$H_2Q \rightleftharpoons H^+ + HQ^- \text{ pentru care } k_1 = [H^+]\,[HQ^-]/[H_2Q] \qquad (2.151)$$

$$HQ^- \rightleftharpoons H^+ + Q^{2-} \text{ pentru care } k_2 = [H^+]\,[Q^{2-}]/[HQ^-] \qquad (2.152)$$

Pentru soluții diluate, activitățile pot fi considerate egale cu concentrațiile și deci activitatea totală a hidrochinonei în soluție va fi în acest caz:

$$a_{H_2Q\,tot} = a_{H_2Q\,nedrs} + a_{HQ^-} + a_{Q^{2-}} \qquad (2.153)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau

$$a_{H_2Q\,tot} = \frac{a_{H^+}^2 \; a_{Q^{2-}}}{k_1 k_2} + \frac{a_{H^+} \; a_{Q^{2-}}}{k_2} + a_{Q^{2-}} \qquad (2.154)$$

unde k_1 și k_2 sînt constantele echilibrelor de disociere a hidrochinonei (2.151) și (2.152). Din ecuația (2.151) se poate obține ușor activitatea hidrochinonei disociate:

$$a_{Q^{2-}} = \frac{k_1 k_2}{a_{H^+}^2 + k_1 a_{H^+} + k_1 k_2} a_{HQtot} \qquad (2.155)$$

Introducînd acum pe $a_{Q^{2-}}$ din relația (2.155) în relația (2.150), se va obține o nouă expresie pentru potențialul electrodului de chinhidnonă:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2Q}}{a_Q} \cdot \frac{k_1 k_2}{a_{H^+}^2 + k a_{H^+} + k_1 k_2} \right) =$$

$$= \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln (k_1 k_2) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{m_{H_2Q} \gamma_{H_2Q}}{m_a \gamma_a} \right) -$$

$$- \frac{RT}{2F} \ln (a_{H^+}^2 + k a_{H^+} + k_1 k_2) \qquad (2.156)$$

În relația (2.155), primii doi termeni din membrul drept sînt constanți, iar al treilea devine egal cu zero atunci cînd chinona și hidrochinona se găsesc în amestec echimolar. Constantele k_1 și k_2 au valori de ordinul 10^{-10}, respectiv 10^{-12} și prin urmare termenii:

$$(k_1 k_2) \text{ și } (k_1 . a_{H^+})$$

pot fi neglijați, fiind foarte mici și în aceste condiții relația (2.156) devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varepsilon^0 + 0{,}05916 pH \qquad (2.157)$$

la 25°C

Răspunsul electrodului de chinhidronă la variația pH-ului soluției este egal cu 0,05916V per unitatea de pH, la 25°C; prin urmare se comportă ca un electrod de hidrogen, avînd evident, un potențial standard diferit. Paralelismul între cei doi electrozi indicatori ai ionilor de hidrogen, se manifestă numai în condițiile în care: $m_{H2O} \cdot \gamma_{H_2O} / m_Q \cdot \gamma_Q$ este egal cu unitatea. Valorile potențialului standard pentru electrodul de chinhidronă sînt cuprinse între 0,69992V și 0,69961V față de electrodul normal de hidrogen.

Dacă concentrația ionilor de hidrogen din soluția de analizat este mai mică decît 10^{-8}-10^{-9} mol.dm.$^{-3}$, disocierea hidrochinonei devine apreciabilă și deci raportul a_{H2Q}/a_Q va fi în acest caz diferit de unitate. În aceste condiții ecuația (2.157) va conduce la rezultate eronate. Această eroare poartă denumirea de **eroare alcalină**.

În soluțiile cu tărie ionică ridicată coeficienții de activitate variază considerabil și deci raportul a_{H2Q}/a_Q va fi și în acest caz diferit de unitate, fapt care introduce obișnuita **eroare alcalină**.

Cu toate aceste inconveniente, electrodul de chinhidronă prezintă avantajul unei bune reproductibilități, a unei rapide atingeri a echilibrului (cîteva minute sau chiar mai puțin față de 30-60 minute pentru electrodul de hidrogen)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi al lipsei vreunei corecţii de presiune. Electrodul de chinhidronă are o rezistenţă foarte mică, fapt care exclude necesitatea folosirii amplificatoarelor electronice pentru măsurarea potenţialelor. De asemenea, acest electrod nu necesită eliminarea oxigenului din soluţie pe durata măsurărilor şi poate fi adaptat cu uşurinţă pentru măsurări la scară micro. Un avantaj deosebit de important pentru domeniul chimiei organice constă în faptul că electrodul de chinhidronă, fiind reducător slab, poate fi utilizat pentru efectuarea de măsurări în prezenţa unor compuşi organici nesaturaţi şi aromatici, în medii oxidante şi în unele medii biologice, reduse în mod obişnuit pe electrodul de hidrogen. Acest electrod poate fi utilizat în prezenţa acizilor acrilic, crotonic, fumaric, maleic şi fenilpropionic, cît şi în prezenţa ionilor de cupru şi a altor metale mai nobile decît hidrogenul.

(D) Electrodul de stibiu

Electrodul de stibiu sau electrodul de antimoniu este unul dintre cei mai utilizaţi electrozi de tipul metal-oxid metalic. Cu toate că este cunoscut sub denumirea de electrod de stibiu, corect el trebuie să fie denumit electrod de stibiu-trioxid de stibiu. El face parte din categoria electrozilor de speţa a II-a, revesibili în raport cu ionii de hidrogen datorită unei reacţii de electrod de tipul:

$$2qH^+ + M_pO_q + 2qe^- \rightleftharpoons pM_{(s)} + q.H_2O \qquad (2.158)$$

Prin urmare, un exemplu de astfel de electrod este electrodul de stibiu-trioxid de stibiu, reprezentat prin semicelula:

$$Sb,\ Sb_2O_3\ |\ H^+, \qquad (2.159)$$

a cărui funcţionare se bazează pe reacţia:

$$Sb_2O_{3(s)} + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb_{(s)} + 3H_2O, \qquad (2.160)$$

în care Sb_2O_3 şi Sb sînt în stare solidă, deci activitatea lor este egală cu unitatea. Ţinînd seama de aceste precizări, potenţialul electrodului de stibiu-oxidu de stibiu, poate fi exprimat prin expresia:

$$\varepsilon_{Sb,Sb_2O_3} = \varepsilon^0_{Sb,Sb_2O_3} + \frac{RT}{6F}\ln(a_{H^+})^6 \qquad (2.161)$$

Potenţialul standard al electrodului de stibiu nu prezintă o reproductibilitate bună, după cum nici panta curbei $\varepsilon - pH$ nu este constantă într-un domeniu prea larg de valori ale pH-ului. Din cauza acestor inconveniente, electrodul de stibiu nu poate fi utilizat în măsurările potenţiometrice de pH foarte precise. El este, totuşi foarte util în titrările potenţiometrice şi în unele scopuri industriale unde nu se cere o precizie prea mare.

Sensibilitatea electrodului de stibiu faţă de variaţia pH-ului nu poate fi definită cu precizie, deoarece răspunsurile la variaţia pH-ului ale electrozilor individuali sînt totdeauna diferite între ele. Răspunsul teoretic la pH ar trebui, desigur să urmeze aceeaşi funcţie ca şi în cazul electrodului de hidrogen; în realitate nici-o porţiune din curba $\varepsilon - pH$ nu prezintă însă panta teoretică de 0,05916V/pH (la 25°C)

Izmailov şi Pivenco au stabilit două domenii liniare ale curbei $\varepsilon - pH$ şi anume, între pH=2,5-9,0 şi pH=10-13. În general, panta reală variază între 0,050 şi 0,059V/pH.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deşi electrodul de stibiu are o rezistenţă internă mică, din cauza unei tendinţe accentuate de polarizare, trebuiesc evitate măsurările cu potenţiometre cu rezistenţă mică.

Un electrod de stibiu bine etalonat poate fi utilizat cu bune rezultate într-un domeniu de pH cuprins între 1,00 şi 10,00. Coeficientul de temperatură al unei celule electrochimice de tipul:

$$Sb,Sb_2O_3 \mid H^+ \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (2.162)$$

este relativ mare, de circa 2-3mV/^{0}C.

Electrodul de stibiu prezintă totuşi unele avantaje care determină larga utilizare în practica măsurărilor potenţiometrice de pH şi, în primul rînd, faptul că este uşor de confecţionat şi ieftin.

Din punct de vedere constructiv, electrodul de stibiu este confecţionat dintr-o bară de stibiu metalic, fixată într-un suport de sticlă, din cauciuc sau din material plastic. Deoarece nu se iau precauţii de folosire speciale, suprafaţa electrodului metalic în aer se acoperă cu o peliculă fină de trioxid de stibiu. Electrozii au aspect mat prezintă o precizie şi o reproductibilitate superioară celor lucioşi. Este necesar însă ca suprafaţa metalului să fie foarte curată. Nu sînt necesare tratamente speciale ale suprafeţei electrodului.

Agenţii oxidanţi şi reducători precum şi agenţii complexanţi asemenea trataţilor, oxalaţilor şi citraţilor împiedică funcţionarea corectă a electrodului de stibiu.

2.3.3. Determinarea potenţiometrică a pH-ului

2.3.3.1. Aspecte teoretice şi experimentale

Din cele prezentate anterior, rezultă că potenţiometria directă necesită precauţii de ordin experimental fără de care precizia rezultatelor nu va fi niciodată mulţumitoare. În vederea urmăririi şi scoaterii în evidenţă a subtilităţilor de ordin teoretic şi practic ale metodelor potenţiometrice directe, se va avea în vedere, în cele ce urmează, un exemplu concret şi anume **determinarea potenţiometrică a pH-ului**. Problemele de ordin teoretic şi practic pe care le va pune determinarea potenţiometrică a pH-ului rămîn valabile pentru determinarea oricărui ion în soluţie prin tehnica potenţiometrică directă.

În ultimii ani măsurarea pH-ului în laboratoarele de cercetare cît şi în cele din industrie se efectuează aproape în exclusivitate pe cale electrometrică.

Pe baza teoriei soluţiilor de electroliţi şi a termodinamicii electrochimice, noţiunea de pH este definită ca:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log(m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}), \qquad (2.163)$$

unde m_{H^+} este concentraţia molară a speciei H_3O^+, iar γ_{H^+} este coeficientul de activitate al acestei specii în soluţia considerată. Pentru determinarea pe cale potenţiometrică a pH- ului, se folosesc electrozi indicatori ai ionilor de hidrogen,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în celule electrochimice fără sau cu difuziune sau joncțiune lichidă. Deși tensiunea electromotoare a oricărei celule din cele două tipuri amintite se poate determina cu precizie mulțumitoare, calculul pH-ului unei soluții din valoarea tensiunii celulei utilizate constituie o problemă extrem de delicată. Dificultățile de ordin teoretic cît și experimental vor impune introducerea unor condiții de standardizare a măsurărilor potențiometrice de pH, condiții care vor permite măsurarea unei măsurări cu semnificație cît mai apropiată posibil de relația de definiție (2.163). În acest sens se va apela pe rînd la cele două tipuri celule electrochimice, evidențiindu-se astfel dificultățile de ordin teoretic și experimental, iar pe baza concluziilor scoase în evidență, se va prezenta **"metoda operațională de determinare a pH-ului"** pe cale potențiometrică, care constituie o metodă standard, adaptată unanim de majoritatea birourilor naționale de standarde din lume.

(a) Celule fără joncțiune. În scopul determinării pH-ului pe cale potențiometrică pot fi imaginate două tipuri de celule electrochimice fără joncțiune:

$$\text{(I) Ag,AgCl I HCl,KCl I } H_2 \text{ I Pt} \qquad \textbf{(2.164)}$$

și

$$\text{(II) Hg-K I KCl,HCl I } H_2\text{, I Pt} \qquad \textbf{(2.165)}$$

Electrodul indicator al ionilor de hidrogen în ambele celule este electrodul de hidrogen, iar ca electrod de referință în celula (I) se folosește un electrod de argint-clorură de argint indicator al ionilor Cl^-, iar în celula (II) un electrod din amalgam de potasiu, indicator al ionilor K^+. Tensiunile celor două celule vor fi:

$$\varepsilon_{cell} = \varepsilon_{H^+/H_2} - \varepsilon_{Ag,AgCl} = 0 + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}) - \varepsilon^0_{Ag,AgCl^+} +$$

$$+ \frac{RT}{F}\ln(a_{Cl^-}) = -\varepsilon^0_{Ag,AgCl} + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-}) \qquad \textbf{(2.166)}$$

$$\varepsilon_{cell\,II} = \varepsilon_{H^+} - \varepsilon_{Hg-K} = 0 + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}) - \varepsilon^0_{Hg-K^+} -$$

$$- \frac{RT}{F}\ln(a_{K^+}) = -\varepsilon^0_{Hg-K} + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}/a_{K^+}) \qquad \textbf{(2.167)}$$

Măsurînd deci tensiunile celulelor fără joncțiune (I) sau (II), se poate obține, fie produsul a două activități ionice, fie raportul a două activități ionice. Pentru a calcula activitatea ionilor de hidrogen (deci și pH-ul) din produsul sau raportul obținut, este necesar să se cunoască a_{Cl^-}, respectiv a_{K^+}. Din păcate, nici pînă în prezent nu se cunoaște o metodă riguros fundamentată termodinamic care să permită determinarea coeficienților de activitate medii ai perechilor de ioni, de exemplu: $\gamma_{KCl\pm} = (\gamma_{K^+}\cdot\gamma_{Cl^-})^{1/2}$. Prin urmare, măsurarea pH-ului cu ajutorul celulelor de tip (I) sau (II) (singurele tipuri de celule fără celule, fără joncțiuni lichide care se pot imagina) nu este deci principial posibilă.

(b) Celulele cu joncțiune lichidă. Fie o celulă electrochimică cu joncțiune lichidă de forma:

$$\text{(III) Hg I } Hg_2Cl_2\text{,KCl II } Cl^-,H^+ \text{ I } H_2 \text{ I Pt} \qquad \textbf{(2.168)}$$

$$(1) \qquad \varepsilon_{ij} \qquad (2)$$

Celula de tip (III) este formată din două compartimente (două semicelule), primul incluzînd un electrod reversibil în raport cu electrodul de hidrogen, al doilea fiind constituit de electrodul de calomel saturat, jucînd rol de electrod de referință. Soluțiile celor două compartimente sînt în contact la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

joncțiunea lichid-lichid (marcată prin două bare verticale). Neglijînd pentru moment ceea ce se petrece la zona de contact dintre cele două soluții, se pot scrie potențialele celor doi electrozi:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{Hg,Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (2.169)$$

și

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{H^+/H_2} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \qquad (2.170)$$

Tensiunea celulei (III) va fi deci:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_2 \pm \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{H_2/H^+} - \varepsilon^0_{Hg,Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) =$$

$$= -\varepsilon^0_{Hg,Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) =$$

$$= -\varepsilon_1 + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}. \qquad (2.171)$$

ε_2 fiind potențialul electrodului de referință, constant și cunoscut, măsurarea lui ε_{cel} ar permite aparent să se calculeze pH-ul soluției din compartimentul (2) al celulei (III). În realitate, în zona de contact dintre soluțiile de electrolit ale celulei, procesul de difuziune a ionilor conduce la apariția unei tensiuni de difuzie, ε_{lj}, care trebuie înglobată în tensiunea măsurată a celulei, deci:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_{lj} \qquad (2.172)$$

Tensiunea de difuzie, ε_{lj}, nu poate fi măsurată cu precizie, nici calculată și nici făcută nulă contribuția ei. Calculul valorii acestei tensiuni se poate face teoretic cu ajutorul ecuației lui Henderson (2.31), dar acest calcul necesită nu numai cunoașterea compoziției celor două faze, dar și coeficienții de activitate ai ionilor ce alcătuiesc aceste compoziții. Printre acești ioni se află și ionul de hidrogen care face însăși obiectul determinării. Relația (2.171) nu poate fi deci folosită pentru determinarea pH-ului pe cale potențiometrică cu celule electrochimice cu joncțiune lichidă.

Drept urmare a impasului în care se găsește problema determinării activității unui ion pe căi care să respecte riguros principiile fundamentale ale termodinamicii electrochimice, Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) a adoptat, la propunerea comisiei internaționale de Electrotehnică și a Biroului Național de Standarde al SUA, **o definiție pur operatoare**:

$$pH_x = pH_s + \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_s)F}{RT\ln 10} + \frac{(\varepsilon_{lj,x} - \varepsilon_{lj,s})F}{RT\ln 10} \qquad (2.173)$$

unde: ε_x și ε_s, $\varepsilon_{lj,x}$ și $\varepsilon_{lj,s}$ reprezintă tensiunile, respectiv tensiunile de difuziune ale celulelor:

(X) Pt | H_2 | soluție X || KCl(sat), Electrod de referință (2.174)

pH_x $\varepsilon_{lj,x}$

(s) Pt | H_2 | soluție s || KCl(sat), Electrod de referință (2.175)

pH_s $\varepsilon_{lj,s}$

Soluția (s) reprezintă o soluție standard al cărei pH trebuie cunoscut (pH_s). Fără îndoială că necesitatea unui standard cu pH cunoscut plasează din nou problema în cercul vicios al discuțiilor de mai sus, fără a mai face referire și la tensiunile reziduale de difuzie din relația de definiție (2.173). Evident, se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate raporta aciditatea unui mediu, utilizînd o scară pur empirică (o valoare arbitrară pentru standardul S), dar în acest caz este exclusă formularea deductivă în care va figura simbolul corespunzător, adică valoarea pH-ului dedusă din ecuația (2.173). R.Bates și E.Guggenheim au încercat totuși să atribuie noțiunii de pH definită prin relația (2.173) o semnificație rezonabilă.

Reluînd definiția operațională a pH-ului, dată prin relația (2.173), este ușor de observat că, pentru ca:

$$pH_x = -\log a_{H^+x} \qquad (2.176)$$

este necesar ca:

$$(a)\ pH_s = -\log a_{H^+s} \qquad (2.177)$$

$$(b)\ \varepsilon_{l/s} = \varepsilon_{l/x} \qquad (2.178)$$

În continuare se vor analiza pe rînd aceste două condiții, precizînd însă de la bun început că nici una dintre ele nu poate fi îndeplinită riguros.

(a) Condiția $pH_s = -\log a_{H^+s}$, presupune cunoașterea cu precizie a valorii pH_s a standardului S. Soluționarea problemei propuse de Bates și Guggenheim constă în măsurarea pH-ului unor standarde de pH printr-o metodă care, fără să ceară ușurință din punctul de vedere al utilizării practice, să respecte cît mai mult legile termodinamice. Altfel spus, ipotezele extratermodinamice la care se va face apel să fie cît mai puțin depărtate de legile termodinamicii. Această metodă, cunoscută și sub denumirea de metoda NBS (National Bureau of Standards) pentru determinarea pH- ului soluțiilor standard folosește celula fără joncțiune lichidă:

$$Ag, AgCl \mid KCl(1M),\ soluție\ S \mid H_2 \mid Pt, \qquad (2.179)$$

în care clorura de potasiu are rolul de a face să funcționeze electrodul de argint-clorură de argint și pentru care tensiunea măsurată va fi:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon^0_{Ag,AgCl} + \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl^-} \cdot a_{H^+}) \qquad (2.180)$$

sau

$$-\log(m_{H^+}\gamma_{H^+}\ m_{Cl^-}\gamma_{Cl^-}) = \frac{(\varepsilon - \varepsilon^0_{AgAgCl})F}{2{,}303RT} \qquad (2.181)$$

Separînd acum în membrul drept termeni cunoscuți sau accesibili experimental, se poate scrie:

$$-\log(m_{H^+}\gamma_{H^+}) - \log\gamma_{Cl^-} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon^0_{AgAgCl})F}{2{,}303RT} + \log m_{Cl^-} \qquad (2.182)$$

Notînd acum expresia

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon^0_{AgAgCl})F}{2{,}303RT} + \log m_{Cl^-} = pwH, \qquad (2.183)$$

se poate scrie:

$$pH = pwH + \log\gamma_{Cl^-} \qquad (2.184)$$

Pentru a trece de la mărimea accesibilă experimental, pwH, la mărimea căutată, este necesar să se cunoască coeficientul de activitate al ionului Cl^-. Singura cale de acces (deși și aceasta relativă) la un astfel de coeficient, este relația Debye-Huckel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\log\gamma_{Cl^-} = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} \qquad \textbf{(2.185)}$$

în care: A,B sînt constantele ecuației Debye-Huckel; a_i este un parametru dimensional al ionului; I este tăria ionică a soluției.

Această relație are însă un caracter de lege limitată, ea apropiindu-se de realitate numai la soluții foarte diluate.

Prezența clorurii de potasiu în soluție, care este necesară funcționării electrodului de argint-clorură de argint, mărește tăria ionică a acesteia. Pentru a îndepărta pe cît posibil influența concentrației clorurii de potasiu asupra aplicării corecte a relației Debye-Huckel, Bates a propus determinarea tensiunii celulei (2.179) pentru diferite concentrații molare în KCl și extrapolînd apoi valoarea pwH (accesibilă riguros experimental) la m=0, determină valoarea pwH^0. În figura 2.30, este prezentată posibilitatea de determinare prin extrapolare a valorii pwH^0 pentru standardul de fosfat disodic și fosfat monosodic 0,025 mol.L^{-1} la 25°C.

Cu valoarea pwH^0 astfel determinată relația (2.184) devine:

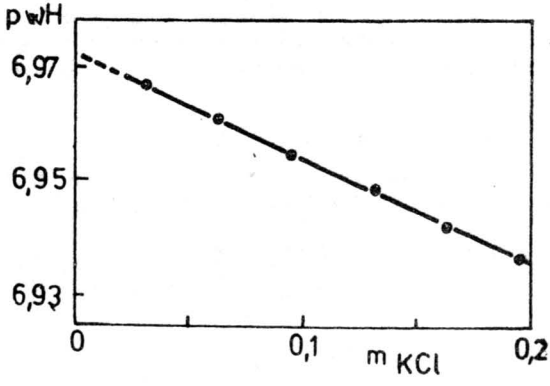


Figura 2.30 - Determinarea prin extrapolare a valorii pwH^0 pentru standardare de fosfat monopotasic și fosfat disodic la 0,025 mol.dm^{-3} și 25°C.

$$pH_s = pwH^0 + \log\gamma^0_{Cl^-} \qquad \textbf{(2.186)}$$

Cu ajutorul relației (2.186) pH_s poate fi calculat cu mai mare precizie relația Debye-Huckel aplicîndu-se acum la o soluție mai diluată. Totodată, valoarea pH_s astfel obținută se referă la pH- ul soluției standard considerate excluzînd influența clorurii de potasiu asupra acestei valori. Totuși, o incertitudine rămîne încă în calculul lui $\gamma^0_{Cl^-}$ prin faptul că în ecuația Debye-Huckel figurează parametrul dimensional al ionului a_i. Acest parametru se apreciază din date de conductibilități, cînd se obțin valori cuprinse între 3 și 8A.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Luînd în calcul valoarea medie a parametrului a_i se obține cu ajutorul ecuației Debye-Huckel o valoare a coeficientului $\gamma^{0}_{Cl^-}$, care implică o anumită incertitudine care se răsfînge și asupra valorii pH_s. **Se apreciază că prin metoda descrisă mai sus, incertitudinea asupra valorii pH_s este de ± 0,01 unități de pH**. Se pot afirma deci că pH-ul soluțiilor standard poate fi cunoscut cu o precizie de :

$$pH_s = -\log a_{H^+} \pm 0{,}01 \qquad \textbf{(2.187)}$$

Aceasta constituie o primă limitare a măsurătorilor de pH.

(b) Condiția $\varepsilon_{ij,s} = \varepsilon_{ij,x}$. Pentru a discuta această a doua condiție pusă de definiția operațională a pH-ului, se vor reconsidera cele două celule electrochimice (X) și (S). Așa cum arată relația (2.173), pentru ca să se respecte riguros condiția $\varepsilon_{ij,s} = \varepsilon_{ij,x}$., este necesar ca structura fizică și chimică a joncțiunii lichide în cele două celule să fie identică. Acest lucru este în realitate imposibil de realizat, deoarece pentru a folosi un standard care să aibă cel puțin aceeași tărie ionică cu o soluție de analizat, trebuie să se cunoască cu anticipație compoziția acestei soluții, fără a mai vorbi de conținutul de ioni de H^+ care ei înșiși joacă un rol important în mărimea tensiunii de difuziune, fiind ionii cei mai mobili.

O apropiere rezonabilă de realitate se obține printr-o dublă sau triplă etalonare, în sensul că se folosește mai întîi o soluție standard care va permite o determinare aproximativă a pH-ului soluției de analizat și apoi o a doua soluție standard cu un pH, micșorînd diferența $\varepsilon_{ij,s} = \varepsilon_{ij,x}$.. Este ușor de înțeles că nu se poate obține anularea completă a tensiunii reziduale de difuzie pe această cale, ci se obține numai o diminuare a acesteia. Se apreciază că și în cele mai fericite cazuri, **tensiunea reziduală de difuzie afectează valoarea pH_x determinată în raport cu standardul de $pH = pH_s$, cu cel puțin ±0,01 unități de pH.**

În concluzie, respectarea condițiilor (2.186) și (2.187) nu se poate face riguros și însumînd incertitudinile implicate de aceste respectări, se apreciază că o valoare pHs măsurată cu ajutorul celulelor (x) și (s) trebuie scrisă ca fiind:

$$pH_x = -\log a_{H^+_x} \pm 0{,}02 \qquad \textbf{(2.188)}$$

Semnificația unei valori de pH măsurată prin metoda care are la bază definiția operațională (2.173), este aceea indicată de relația (2.188), care reprezintă de fapt o limită pe care o poate atinge numai un chimist analist cu multă experiență în domeniul măsurărilor electrochimice. La această limită trebuie totdeauna adăugate erorile subiective rezultate din modul de lucru al experimentatorului. Cunoașterea limitărilor de mai sus în măsurările potențiometrice de pH este deosebit de utilă, mai ales datorită faptului că azi se produc instrumente de măsură care permit formal citirea pe scala aparatului a unor valori de pH cu trei sau patru zecimale (pH-metre). Evident aceste performanțe ale aparaturii moderne, fac pe unii chimiști să uite limitările de principiu ale metodei operaționale de determinare a pH-ului pe cale potențiometrică. **Oricare ar fi precizia instrumentului cu care se măsoară tensiunile celulelor (s) și (x), semnificația pH-ului măsurat nu poate depăși, la ora actuală, precizia de ±0,02 unități de pH, așa cum arată relația (2.188)**. În plus toate standardele omologate în prezent în mod oficial într-o serie de țări sau neoficial în atele, sînt standarde al căror pH este măsurat prin metoda NBS, descrisă mai sus. Așa cum s-a arătat, toate aceste standarde sînt în realitate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluții diluate, fapt cerut de aplicabilitatea relației Debye-Hickel la calculul coeficientului de activitate, $\gamma^0_{Cl^-}$.

În realitate chimistul analist este confundat de cele mai multe ori cu soluții de analizat a căror concentrație, respectiv tărie ionică este mai mare decît concentrația standardelor recomandate și acceptate în diferite țări. Folosirea acestor standarde la etalonarea pH-metrelor cu care urmează să se determine pH-ul în soluții mai concentrate, implică tensiuni reziduale de difuzie ($\varepsilon_{//,s} - \varepsilon_{//,x}$), care vor afecta valoarea pH_x într-o măsură care poate să depășească incertitudinea indicată de relația (2.188). Din această cauză, în ultimii ani s-a pus problema determinării pH-ului și la o serie de standarde mai concentrate. Evident, metoda NBS nu mai poate fi folosită pentru astfel de soluții concentrate. Această metodă pornește tot de la celula electrochimică tip (s) folosită în metode NBS, în care tăria ionică a soluției este asigurată prin prezența unei concentrații dorite de KCl. Este folosită relația (2.186) pentru calculul valorii pH_s în care $\log\gamma^0_{Cl^-}$ se determină experimental cu ajutorul celor două celule electrochimice fără difuziune și anume:

$$Ag,\ AgCl\ |\ KCl(1\ mol.L^{-1})\ \|\ Hg\text{-}K \qquad (2.189)$$

și

$$Ag,AgCl\ |\ KCl(1\ mol.L^{-1}),\ soluție\ standard\ \|\ Hg\text{-}K \qquad (2.190)$$

Celula (2.189) servește pentru etalonarea amalgamului de potasiu, adică la determinarea potențialului său standard, ε^0_{K/K^+}

$$\varepsilon^0_K = \varepsilon_{cel} + \varepsilon^0_{AgCl} - 0{,}11631\log(m_{KCl}\cdot\gamma_{\pm KCl}) \qquad (2.191)$$

Celula (2.190) servește apoi la determinarea coeficientului de activitate γ_{Cl^-} cu ajutorul relației:

$$\log\gamma_{Cl^-} = -\frac{\varepsilon_{cel} + \varepsilon^0_{AgCl} - \varepsilon^0_K}{0{,}11831} - \frac{1}{2}\log(K^+) - \frac{1}{2}\log(Cl^-) \qquad (2.192)$$

Relația (2.192) este scrisă în ipoteza că:

$$\gamma_{\pm KCl} - \gamma_{Cl^-} = \gamma_{K^+} \qquad (2.193)$$

Ecuația (2.193) este cunoscută sub denumirea de ipoteza Macc Innes și a fost justificată de către Valensi. Clorura de potasiu este de altfel singurul electrolit pentru care egalitatea de tip (2.193) este justificată. Odată determinat γ_{Cl^-} pe această cale, pH-ul standardului s în prezența unei concentrații molare de KCl (care face ca soluția standard globală să fie concentrată) se calculează cu ajutorul ecuației (2.186), deci:

$$pH_s = pwH + \log\gamma_{Cl^-} \qquad (2.194)$$

Pentru o aceași concentrație a electrolitului standard s (care poate fi aceiași ca în standardele NBS) se pot obține soluții standard de diferite tării ionice dînd diferite valori concentrației molare clorurii de potasiu, G.Marony a studiat și măsurat prin această metodă, numeroase soluții standard în care concentrația molară în KCl ajunge pînă la 1 $mol.L^{-1}$.

Alegerea soluției standard pentru etalonare, în cazul în care urmează să se determine pH-ul soluției concentrate, a fost amplu studiată de către G.Marony. Acesta a stabilit că pentru o joncțiune de KCl saturată, tensiunea de difuziune prezintă valori apropiate pentru medii cu conductibilități electrice apropiate (dacă aciditatea sau alcalinitatea nu sînt prea mari). Cînd joncțiunea are loc între KCl saturată și un electrolit monovalent cu un ion comun

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(K^+ sau Cl^-) tensiunea de difuziune poate fi calculată în primă aproximație cu ajutorul relației (2.195)

$$\varepsilon_{lj} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \right) \qquad (2.195)$$

în care Λ_1 și Λ_2 sînt conductibilitățile echivalente ale celor două soluții care formează joncțiunea. Pentru a diminua deci tensiunea reziduală de difuzie între celulele (x) și (s) se impune alegerea unui standard s care să aibă nu numai un pH_s cît mai apropiat de pH_x, dar și o conductibilitate cît mai apropiate de cea a soluției de analizat x. Practic se măsoară pH-ul aproximativ (față de un standandard oarecare) și conductibilitatea cît mai apropiată de cea a soluției de analizat și se alege în funcție de cele două mărimi, un standard cît mai apropiat posibil.

Pentru a ușura realizarea de standard într-o gamă largă de concentrații și de conductibilități, Maronny a recomandat tehnica diluării, pornind de la soluții standard foarte concentrate.

2.3.3.2. Standarde de pH. Etalonarea pH-metrelor. Detrminarea pH-ului în medii neapoase

Soluțiile tampon al căror pH este cunoscut cu multă exactitate sînt folosite pentru etalonarea pH-metrelor. Aceste soluții se numesc **soluții tampon etalon** sau **soluții standard de pH**. Utilizarea soluțiilor tampon etalon se face în celule electro-chimice de tipul:

Electrod de calomel saturat sau argint-clorură de argint	KCl (sat)	soluție tampon standard (s)	Pt,H_2 sau el.sticlă

(2.196)

a căror tensiune, ε_s, poate fi scrisă astfel:

$$\varepsilon_s = \varepsilon^{01} + \varepsilon_{lj} + \frac{2{,}303RT}{F} \log(m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+})_s \qquad (2.197)$$

în care ε^{01} este potențialul electrodului de referință, ε_{lj} este tensiunea de difuzie pe joncțiunea lichid-lichid, iar celelalte mărimi au semnificațiile obișnuite. Dacă produsul $m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}$ este cunoscut cu exactitate pentru o soluție tampon (s), relația (2.197) permite calcularea sumei $\varepsilon^{01} + \varepsilon_{lj}$. Dacă în celula (2.196) se înlocuiește soluția tampon s cu o soluție cu un pH necunoscut (pH_x), relația (2.197) devine:

$$\varepsilon_x = \varepsilon^{01} + \varepsilon_{lj} + \frac{2{,}303RT}{F} \log(m_{H^+} \cdot \gamma_{H^+})_s \qquad (2.198)$$

Considerînd suma $\varepsilon^{01} + \varepsilon_{lj}$ =const, din ecuațiile (2.197) și (2.198) se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pH_x = pH_s + \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_s)F}{2{,}303RT} \qquad (2.199)$$

Relaţia (2.199) permite deci caclularea pH-ului unei soluţii necunoscute (x), prin măsurarea tensiunii unei celule de tipul (2.196), în prezenţa unei soluţii tampon etalon (s) şi apoi în prezenţa soluţiei cu pH necunoscut (x).Prima parte a operaţiei este,de fapt, o etalonare a celulei, mai precis o măsurare a tensiuni standard a celulei ($\varepsilon^{01} + \varepsilon_{jj}$).Este evident că folosirea justă a ecuaţiei (2.199) necesită una sau mai multe etalonări pe soluţii etalon cu valori de pH binecunoscute.

Dintre soluţiile tampon standard mai importante, care au căpătat importanţă şi largă utilizare pentru măsurarea pH-ului, sînt cele prezentate în tabelul 2.7, conform NBS. Standardele primare acoperă domeniul de pH cuprins

Tabelul 2.7 - Soluţii tampon standard de pH conform NBS.

Soluţia tampon	pH-ul la 25°C
(a) Standarde primare de pH - NBS	
KH - tartrat, soluţie saturată	3,557
KH_2-citrat 0,05 m	3,776
KH_2PO_4 0,025m+ Na_2HPO_4 0,025m	6,886
KH_2PO_4 0,008695m+ Na_2HPO_4 0,03043m	7,413
Borax ($Na_2B_4O_1$) 0, 01m	9,180
$NaHCO_3$ 0,025 m + Na_2CO_3 0,025 m	10,014
(b) Standarde secundare şi suplimentare	
$KH_3(C_2O_4)_2H_2O$ 0,05m	1,679
$Ca(OH)_2$, soluţie saturată	12,454

între 3,50 şi 10,50 şi sînt alese pentru reproductibilitatea, stabilitatea, capacitatea de tamponare, precum şi pentru uşurinţa în prepararea lor. Studiile recente efectuate asupra lor, referitoare la consistenţa lor, incertitudinea totală asupra cunoaşterii pH_s pentru cele şase soluţii standard ar fi de $= \pm 0{,}006$pH.

În afara celor şase soluţii standard primare, NBS a propus şi foloseşte şi două standarde secundare, unul pentru medii puternic acide, iar celelalte pentru medii puternic bazice. De fapt, soluţiile tampon din tabelul 2.7 constituie baza scării normale de pH adoptate de birourile de standarde din aproape întreaga lume.

Înaintea efectuării oricărei măsurări de pH, este absolut necesară etalonarea pH-metrului (milivolmetru etalonat în unităţi de pH şi de tensiune), care va fi utilizat apoi în măsurările propriu-zise. Astfel, pentru efectuarea măsurărilor potenţiometrice de pH, în condiţii de înaltă precizie, este necesar să fie luate în consideraţie o serie de lucruri legate de faptul că atît soluţia standard utilizată pentru etalonare cît şi soluţia de măsurare, chiar dacă se găsesc la aceeaşi temperatură, prin compoziţiile diferite ale acestora, sistemul de măsurare se referă la soluţii cu pH-uri diferite, prin urmare pH_s şi pH_x; din aceste motive este necesar să se verifice precizia pH-metrului, respectiv precizia cu care indică diferenţa între pH-ul soluţiei standard de măsurat prin determinarea în prealabil a pH-ului a două soluţii standard, de valoare riguros cunoscută cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o precizie de +0,01 unități de pH. Se recomandă ca cele două soluții de pH utilizate pentru etalonarea pH-metrului să fie astfel alese încît pH-ul soluției necunoscute să fie cuprins între valorile standardelor utilizate. Pentru micșorarea erorilor introduse de tensiunile de difuzie care apar la joncțiunea lichid-lichid, este necesar ca tăria ionică a soluțiilor de măsurat să fie cît mai apropiată de cea a soluțiilor tampon standard. Aceasta deoarece într-o formă generalizată, relație care redă definiția operațională a pH-ului, cuprinde și tensiuni de difuzie care apar la schimbarea soluției standard cu soluția de măsurat ($\varepsilon_{lj,x}$ și $\varepsilon_{lj,s}$)

$$pH_x - pH_s = \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_{lj,s})F}{2,303RT} + \frac{(\varepsilon_{lj,x} - \varepsilon_s)F}{2,303RT} \qquad (2.200)$$

În cazul acestei relații, termenul al doilea din dreapta se anulează numai cînd $\varepsilon_{lj,s} - \varepsilon_{lj,x}$; acest lucru se întîmplă însă foarte rar, de obicei între aceste valori existînd și o diferență numită tensiune reziduală de joncțiune. O serie de cercetări efectuate în acest domeniu au arătat că erorile cele mai mici se obțin în cazul soluțiilor diluate, cu pH-ul cuprins între 2,5-11,5.

Anterior s-a arătat că tensiunea unei celule electrochimice utilizată în măsurările potențiometrice de pH este de formă:

$$\varepsilon_{cel} = k + S \log a_{H^+} \qquad (2.201)$$

unde: s este răspunsul sau panta electrodului indicator al ionilor H^+; k este un termen care înglobează valorile potențialelor electrozilor de referință intern și extern, precum și contribuțiile tensiunilor de difuzie pe joncțiuni și de asimetrie. Determinarea pH-ului se face deci pe baza unei curbe de etalonare: $\varepsilon_{cel} = f(\log a_{H^+})$, a cărei trasare trebuie refăcută periodic pentru a se compensa variația termenului k și a pantei s.

În realizarea pH-mV-metrelor cu scală gradată în unități de pH, se ține cont de faptul că, în condițiile în care electrodul de referință este ales corect, contribuția potențialului de asimetrie nu poate depăși ±100mV, iar panta s nu se modifică cu mai mult de ±30% din valoarea sa teoretică. Abateri mai mari decît cele specificate de limitele prezentate, indică un grad ridicat de uzură a electrodului și deci înlocuirea lui.

Dacă se consideră celula ideală, fără joncțiune, de forma:

Electrod de refer.extern	KCl(mM),HCl(a1)	Membrană de sticlă	HCl(a2),KCl(mM)	Electrod de ref.intern

(2.202)

în care electrozi de referință intern și extern sînt identici activităților ionilor de hidrogen în soluțiile internă (a_2) și externă (a_1) sînt egale, iar procesele de echilibru ce se petrec la cele două interfețe ale membranei de sticlă sînt identice, membrana avînd un răspuns nernstian. În aceste condiții, diferența de potențial $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{relext} - \varepsilon_{relint} = 0$. Dacă însă a_2=const., iar a_1 se modifică astfel încît $a_1/a_2 = 10^n$, unde n aparține numerelor întregi, variația tensiunii celulei va fi: $\Delta\varepsilon$ =n.0,05916V. Deoarece o variație a activității ionilor de hidrogen cu un ordin de mărime înseamnă o variație de pH egală cu o unitate, rezultă că în condițiile celulei de mai sus, aceasta reprezintă multipli de 0,05916 volți.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

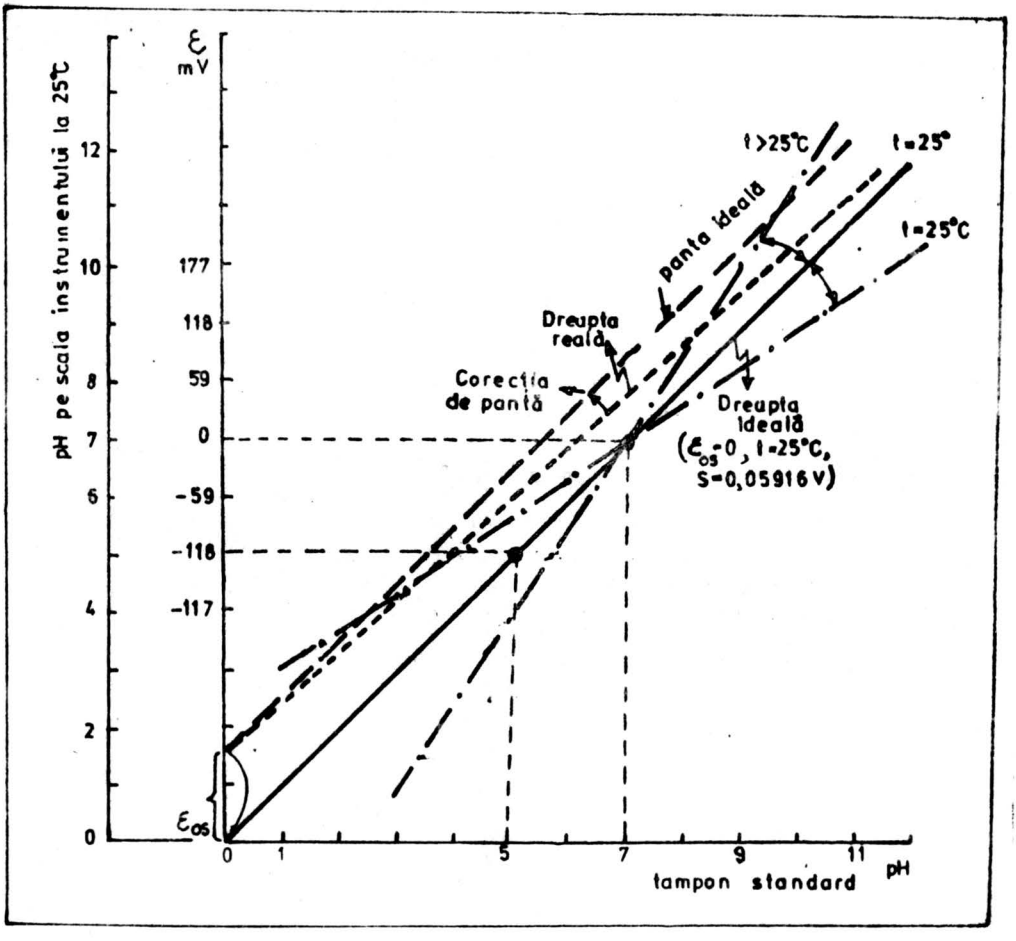


Figura 2.31 - Principiul etalonării pH-mV-metrelor. Se consideră cazul unei tensiuni de asimetrie pozitive şi o pantă mai mică decît panta teoretică.

Aceste precizări constituie premisele de la care s-a pornit la constituirea pH-mV-metrelor cu scală gradată în unităţi de pH.

Să considerăm acum (conform figurii 2.31) cazul unei celule reale în care electrozii de referinţă sînt identici, contribuţia tensiunii de difuziune pe joncţiune este neglijabilă, iar $a_2=10^{-7}$, adică $pH_{sol.in.}=7,00$. În aceste condiţii, dacă în celulă se introduce o soluţie tampon identică, celula va prezenta o tensiune egală cu tensiunea de asimetrie al membranei, de ordinul a cîţiva zeci de milivolţi în valoare (+) sau (-). Aceasta va introduce o eroare de măsură, aparatul indicînd în locul valorii pH=7,00 (ε_{cel} = 0,000*mV*), o valoare de pH ceva

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai mare sau ceva mai mică în funcţie de semnul (+) sau (-) al potenţialului de asimetrie. Corecţia acestei abateri datorate tensiunii de asimetrie se va putea obţine cu ajutorul unei surse de tensiune şi a unui potenţiometru care va permite alegerea unui potenţial care să compenseze abaterea. Pe panoul instrumentului de măsură acest potenţiometru este marcat prin inscripţia "Asimetrie" sau "Calibrare" şi realizează corecţia de asimetrie.

Deoarece rareori panta s se menţine la valoarea teoretică, pentru etalonare va mai fi necesară încă o etalonare, de exemplu la $pH_{sol.ext.}$=9,00 sau la $pH_{sol.ext}$=5,00, în funcţie de cum electrodul va fi utilizat pentru măsurări de pH în mediu bazic sau mediu acid. În condiţii reale, celula va indica, de regulă, pH<9,00, respectiv, pH>5,00 (ε_{cel} <2.0,051916 V) datorită unei sensibilităţi reduse a electrodului indicator. Pentru corecţia de pantă se va acţiona al doilea potenţiometru montat pe reacţia amplificatorului şi marcat pe panoul instrumentului prin notaţia 'Panta".

Prin cele două manevre se realizează deci corecţia (idealizarea) curbei reale şi calibrarea celulei de măsură. În aceste condiţii potenţialele corespunzătoare măsurărilor efectuate pe probele de analizat sînt afişate direct în unităţi de pH (figura 2.27).

De notat că, o informaţie chiar aproximativă asupra intervalului de pH în care urmează a se situa probele analizate prezintă o importanţă deosebită în vederea obţinerii unor performanţe superioare. Cunoaşterea acestui interval va permite alegerea soluţiei standard pentru corecţia potenţialului de asimetrie astfel încît pH-ul acesteia să se situeze în interiorul intervalului respectiv, de preferinţă cît mai la mijlocul acestuia.

Alegerea electrodului indicator al ionilor de hidrogen, de obicei electrodul de sticlă, în măsurările potenţiometrice de pH, trebuie făcută astfel încît să se evite pe cît posibil erorile pe care le pot da aceşti electrozi în soluţii puternic acide, puternic bazice sau cu tărie ionică ridicată. În funcţie de

Tabelul 2.8 - Comportarea unui electrod de sticlă tip Corning în diferiţi electroliţi concentraţi

Electrolitul	Concentraţia, %	Δ pH faţă de valoarea reală
K_2SO_4	25	0,17
	75	1,70
	90	8,90
H_3PO_4	75	0,17
	85	0,34
CH_3COOH	75	0,20
	99	3,70
HCOOH	75	0,17
	90	0,54

diferenţele faţă de valoarea reală a pH-ului, uneori sînt necesare corecţii de efectuat. Pentru exemplificare, în tabelul 2.8 se prezintă comporatrea unui electrod de sticlă Corning în diferite medii concentrate de electroliţi.

Avîndu-se în vedere toate aceste consideraţii, efectuarea măsurărilor potenţiometrice de pH în laboratorul de cercetare sau cel uzinal, se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

realizează prin parcurgerea cîtorava etape generale, aşa cum este prezentat schematic în figura 2.32.

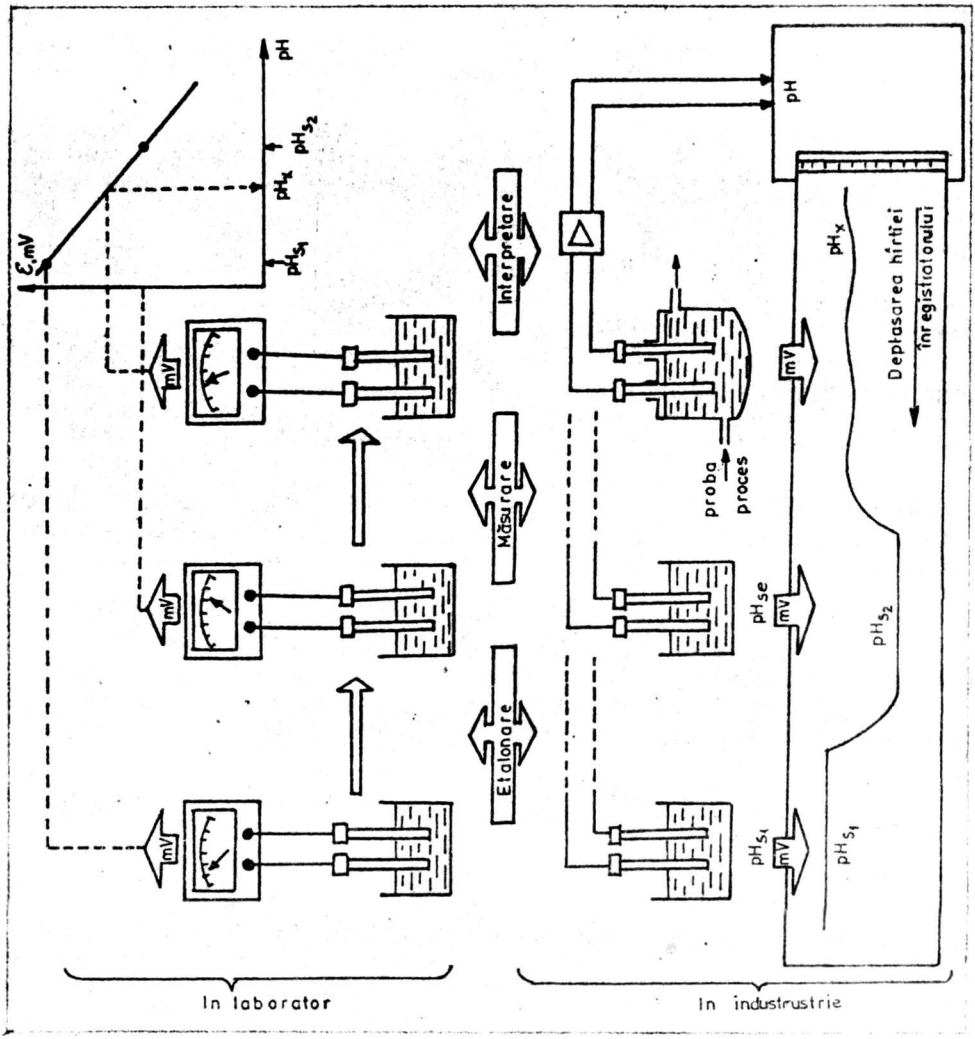


Figura 2.32 - Etapele generale ale efectuării măsurărilor potenţiometrice de pH în laborator şi în industrie.

În cazul utilizării electrodului de sticlă şi a electrodului de calomel saturat pentru efectuarea măsurilor de pH, se pot produce o serie de erori

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

accidentale provocate de cauze diferite, cum ar fi cele legate de spălarea necorespunzătoare a electrozilor, sau deteriorarea acestora. Uneori, dacă electrozii nu sînt menţinuţi în permanenţă în soluţie pot apare întreruperi în coloana soluţiei de electrolit a electrodului de referinţă, prin uscarea punţii electronice. Erori pot apare şi în cazul impurificării soluţiei de electrolit cu diverse substanţe străine. Aceleaşi probleme pot apare şi în cazul în care soluţiile standard de pH sînt preparate necorespunzător sau sînt impurificate. O serie de conexiuni electrice imperfecte, tuburi electronice defecte, uzate sau contacte instabile pot, de asemenea, aduce erori. O serie de probleme apar şi în cazul în care celula de măsurare ale pH-ului are o rezistenţă prea mare în raport cu posibilităţile de măsurare a pH-metrului. Aceasta se întîmplă foarte des cînd la un pH-metru nu se mai folosesc electrozii aceleaşi firme producătoare. Prin urmare, pentru efectuarea unei măsurări corecte, fiabile, este necesar să se evite toate aceste erori accidentale. Se impune, de asemenea, o verificare periodică a aparaturii de măsurare ale pH-ului şi remedierea tuturor defecţiunilor observate.

Aparatura necesară realizării măsurărilor de pH se alege în funcţie de valoarea rezistenţei celulei electrochimice utilizate. În cazul măsurărilor de pH cu ajutorul electrozilor de sticlă, care sînt cei mai utilizaţi în controlul analitic practicat în diferite domenii, din cauza rezistenţelor electrice mari, se folosesc cel mai mult instrumentele electronice de tipul milivoltmetrelor, denumite şi pH-metre. Aceste instrumente sînt, în general, de două categorii:

- pH-metre de tip potenţiometric, care sînt de fapt milivoltmetre obişnuite prevăzute cu amplificare electrolitică şi detector de zero;
- pH-metre cu deviaţie, care sînt de fapt milivoltmetre a căror scală este etalonată direct în unităţi de pH, dar şi în unităţi de tensiune.

Primul tip de pH-metre prezintă avantajul unei mari precizii a măsurărilor, iar cel de-al doilea, deşi mai puţin precis, are avantajul de a fi uşor de adaptat la sistemele industriale de control şi conectare pentru compensarea manuală sau automată a datelor pe tot parcursul unui proces tehnologic.

Majoritatea pH-metrelor de laborator pentru măsurări de înaltă precizie, sînt prevăzute cu scale marcate atît în unităţi de tensiune (mV), cu domenii de sensibilitate diferite.

PH-metrele moderne măsoară pH-ul de la 0 la 14 şi tensiunea de la 0 la ±1999mV, şi sînt prevăzute cu sisteme de control şi corectare pentru compensarea manuală sau automată a efectelor temperaturii soluţiei, conectarea răspunsului electrodului la cel prezis de teoria lui Nernst, standardizarea pH-metrului cu o soluţie tampon, ataşarea unui înregistrator de laborator.

În sfîrşit, trebuie scos în evidenţă faptul că noţiunea de pH a fost introdusă iniţial pentru a caracteriza aciditatea mediilor apoase, adică conţinutul de ioni H_3O^+. Această noţiune se poate extinde şi la medii neapoase şi în aceste condiţii va fi simbolizată prin pH'. Schimbarea notaţiei este necesară deoarece în alţi solvenţi decît apa, sau chiar în amestecuri solvent-apă, ionul de hidrogen este solvatat diferit. Pentru fiecare solvent neapos sau amestec solvent-apă se stabileşte o scară de pH' proprie, limitele acesteia fiind determinate de constanta de autoprotoliză a solventului respectiv. Determinarea pH' în medii neapoase sau parţial apoase se poate face principial prin aceeaşi metodă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

convenţională descrisă mai sus pentru soluţiile apoase folosindu-se însă standarde de pH' în solventul respectiv. Determinarea pH-ului unei soluţii neapoase conduce la valori total eronate şi fără nici o semnificaţie.

PROBLEME

1. Activitatea ionilor Ag^+ într-o probă a fost determinată prin măsurarea potenţialului unui electrod de argint (catod) faţă de electrodul de calomel saturat la 25°C şi a fost găsită ca fiind $\varepsilon_{cel} = 0{,}324V$. Să se calculeze activitatea ionilor de argint, a_{Ag^+}, considerînd că $\varepsilon_{SCE} = 0{,}244V$, tensiunea de difuzie, $\varepsilon_{lj} = 0{,}005V$ iar $\varepsilon^0_{Ag/Ag^+} = 0{,}796V$

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} + \varepsilon_{lj} = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} - \varepsilon_{ESC} + \varepsilon_{lj}$$

de unde

$$\log a_{Ag^+} = \frac{0{,}324 - 0{,}796 + 0{,}244 - 0{,}005}{0{,}059} = -3{,}7796$$

$$a_{Ag^+} = 10^{-3{,}1796} = 1{,}66 \cdot 10^{-4}\ mol L^{-1}$$

2. Semicelula electrochimică

$$Pt \mid H_2(1\ atm) \mid HY(0{,}12M),\ NaY(0{,}36M)$$

funcţionează drept anod şi este cuplată cu un electrod standard de hidrogen. Celula astfel realizată dezvoltă o tensiune $\varepsilon = 0{,}307V$.

Să se calculeze constanta de disociere pentru acidul slab HY. Se consideră situaţia în care activităţile sînt egale cu concentraţiile.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod}$$

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon^0_{H_2/H^+} + \frac{0{,}05916}{2} \log \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} = 0{,}000 + 0{,}05916 \log a_{H^+} = 0$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{H_2/H^+} + \frac{0{,}05916}{2} \log \frac{a^2_{H^+}}{p_{H_2}} = 0{,}000 + 0{,}05916 \log [H^+] = 0$$

$$\varepsilon_{cel} = 0 - 0 - 0{,}05916 \log [H^+]$$

$$0{,}307 = -0{,}05916 \log [H^+]$$

$$\log [H^+] = -5{,}189;\ [H^+] = 6{,}471 \cdot 10^{-6}\ ion.gr.L^{-1}$$

$$K_d = [H^+]\ [Y^-] / [HY]$$

Deoarece acidul HY este un acid slab şi este prezent în cea mai mare parte nedisociat, atunci $[Y^-] \approx [NaY] = 0{,}360 mol.L^{-1}$ şi deci:

$$K_d = 6{,}741 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}360 / 0{,}12 = 20{,}223 \cdot 10^{-6}$$

$$K_d = 2{,}0223 \cdot 10^{-5}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. În vederea determinării produsului de solubilitate pentru sarea AgX, a fost realizată următoarea celulă electrochimică:

$$Ag \mid AgX(sat), X^-(0,125M), H^+(1M) \mid H_2(1atm) \mid Pt$$

a cărei tensiune în valoarea $\varepsilon_{cel} = +0,122V$, iar electrodul de argint funcţionează drept anod. Să se calculeze concentraţia ionilor de argint şi constanta produsului de solubilitate, K_{ps}', al halogenului AgX. $\varepsilon^0_{Ag/Ag^+} = 0,706$ faţă de ENH. Se consideră situaţia în care activităţile speciale chimice implicate sînt egale cu concentraţiile.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod}$$

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon^0_{H_2/H^+} + 0,05916 \log [H^+] = 0,000V$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{Ag/Ag^+} + 0,05916 \log [Ag^+],$$

deci:

$$0,122 = 0,000 - 0,796 - 0,05916 \log [Ag^+]$$

$$(0,122 + 0,796)/0,05916 = -\log [Ag^+]$$

$$[Ag^+] = 10^{-15,517} = 3,29.10^{-15} \text{ ion.gr.L}^{-1}$$

$$K_{ps} = [Ag^+] \cdot [X^-] = 3,29.10^{-15}.0,125 = 4,1125.10^{-16}$$

4) Celula electrochimică:

$$Cd \mid CdX^{2-}_4(0,20M), X^-(0,15M) \mid\mid ESC.$$

dezvoltă o tensiune $\varepsilon_{cel} = 0,921$. Să se calculeze constanta de formare pentru complexul CdX^{2-}_4

Se cunosc: $\varepsilon_{ESC} = +0,268V$; $\varepsilon^0_{Cd/Cd^{2+}} = -0,403$. Se consideră situaţia în care activităţile speciilor chimice implicate sînt egale cu concentraţiile şi $\varepsilon_{lj} = 0,000V$

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod}$$

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon_{ESC} = +0,268V$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{Cd/Cd^{2+}} + 0,029 \log [Cd^{2+}]$$

$$Cd^{2+} + 4X^- = CdX^{2-}_4$$

$$\beta_4 = [CdX^{2-}_4] / [Cd^{2+}] \cdot [X^-]^4 ; \quad [Cd^{2+}] = [CdX^{2-}_4] / \beta_4 [X^-]^4$$

$$\varepsilon_{anod} = \varepsilon^0_{Cd/Cd^{2+}} + 0,02950 \log \frac{[CdX^{2-}_4]}{\beta_4 [X^-]^4}$$

$$\varepsilon_{anod} = -0,403 + 0,02950 \log \frac{0,20}{(0,15)^4} - 0,0295 \log \beta_4$$

$$\varepsilon_{cel} = +0,268 + 0,403 - 0,003 + 0,0295 \log \beta_4$$

$$\log \beta_4 = (0,291 - 0,268 - 0,403 + 0,003)/0,0295 = 0,253/0,0295 = 8,553$$

$$\beta_4 = 10^{8,553} = 3,573.10^8$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5) Să se calculeze constanta de disociere a acidului slab HA, dacă celula electrochimică:

$$Pt \mid H_2(1atm) \mid HA(0,01M), NaA(0,03M) \parallel NaCl(5,53.10^{-3}M), AgCl_{(sat)} \mid Ag$$

dezvoltă o tensiune $\varepsilon_{cel}=0,605V$, ştiind că $\varepsilon^0_{Ag/Ag}=0,222V$, la $\varepsilon_{lj}=0,007V$. Se consideră situaţia în care activităţile sînt egale cu concentraţiile.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel}=\varepsilon_{catod}-\varepsilon_{anod}$$

$$\varepsilon_{catod}=\varepsilon^0_{Ag/Ag^+Cl}-0,05916 \log [Cl^-]=0,222-0,05916 \log [Cl^-]$$

$$\varepsilon_{anod}=\varepsilon^0_{H_2/H^+}+0,05916 \log [H^+]=0,000+0,05916 \log [H^+]$$

$$0,605=0,222-0,05916 \log [Cl^-]-0,05916 \log [H^+]+0,007$$

$$0,605=0,222-0,05916 \log 5,53.10^{-3}-0,05916 \log [H^+]+0.007$$

$$\log [H^+]=(0,229-0,605+0,1335)/0,05916=-4,1075$$

$$[H^+]=10^{-4,1075}=7,807.10^{-5} mol.L^{-1}$$

Deoarece acidul slab HA este prezent în cea mai mare parte nedisociat, atunci $[A^-] \approx [NaA]=0,03M$, şi avînd în vedere că:

$$K_d=(H^+)(A^-)/(HA);$$ se poate scrie că

$$K_d=(7,807.10^{-5})(0,030)/0,01=2,3421.10^{-4}$$

6. Utilizînd o celulă electrochimică simetrică de forma:

$$M \mid ML^{(mp-z)-}, L^{m-} \parallel KCl(sat) \mid M^{z+} \mid M,$$

în care concentraţia ionului metalic în care cele două semicelule este menţinută egală. Să se calculeze constanta de stabilitate β_p a complexului $MLp^{(mp-z)-}$, ştiind că pentru o concentraţie a ligandului $L^{m-}=0,05 mol.L^{-1}$, tensiunea celulei considerate este:

a) $\varepsilon=+0,258V$, iar $z=p=1$

b) $\varepsilon=+0,420V$, iar $z=1$; $p=2$

Rezolvare:

a) $\log [L^{m-}]=0,258/0,05916 - \log\beta_1$

$$-1,301=4,361-\log\beta_1;\ \beta_1=10^{5,662}=4,59.10^5$$

b) $\log [L^{m-}]=0,420/(0,05916.2) - 1/2.\log\beta_2$

$$-1,301.2=7,099-\log\beta_2;\ \log\beta_2=9,7013;\ \beta_2=10^{9,7013}$$

7. Să se calculeze concentraţia ligandului L^{m-}, care cu ionul metalic M^{z+} formează cu complexul $MLp^{(mp-z)-}$, din date potenţiometrice, utilizînd două celule electrochimice de forma:

(I) $M \mid MLp^{(mp-z)-}, L^{m-}(0,12M) \parallel KCl(sat), Hg_2Cl_2 \mid Hg$

(II) $M \mid MLp^{(mp-z)-}, L^{m-}(Cx) \parallel KCl(sat), Hg_2Cl_2 \mid Hg$

ştiind că constanta de stabilitate a complexului format este $\beta_p=10^{5,5}$, şi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) $\varepsilon_1 = 0,40000V$; $\varepsilon_2 = 0,45916V$; $z=p=1$

b) $\varepsilon_1 = 0,40000V$; $\varepsilon_2 = 0,28000V$; $z=p=1$

c) $\varepsilon_1 = 0,40000V$; $\varepsilon_2 = 0,21200V$; $z=1$; $p=2$

Rezolvare:

a) $\log [L^{m-}]_x = \log(0,12) - 0,05916/0,05916 - \log 10^{5,5}$

$$[L^{m-}] = 3,162.10^{-8} mol.L^{-1}$$

b) $[L^{m-}] = 4,0513.10^{-5} mol.L^{-1}$

c) $[L^{m-}] = 2,6187.10^{-2} mol.L^{-1}$

8. Să se calculeze potențialul unui electrod de sticlă aflat într-o soluție cu pH=5,30 (la 20°C), față de electrodul de Ag,AgCl I Cl^-, dacă la pH=3,28 potențialul acestui electrod față de electrodul de Ag,AgCl I Cl^- este -0,0330V

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{st} - 0,058pH_1 - \varepsilon_{Ag/AgCl}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{st} - 0,058pH_2 - \varepsilon_{Ag/AgCl}$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0,058pH_1 - 0,058pH_2$$

$$\varepsilon_1 = 0,058(pH_2 - pH_1) + \varepsilon_2$$

$$\varepsilon_1 = 0,058(-2,02) + (-0,0330)$$

$$\varepsilon_1 = -0,1530V$$

9. Să se calculeze pH-ul unei soluții dacă potențialul electrodului de sticlă față de un electrod Ag,AgCl I Cl^- (la 20°C) este -0,1330V. Potențialul electrodului de sticlă față de electrodul Ag, AgCl I Cl^- la pH=3,28 este -0,0330V.

Rezolvare:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{st} - 0,058pH_1 - \varepsilon_{Ag/AgCl}$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{st} - 0,058pH_2 - \varepsilon_{Ag/AgCl}$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 0,058pH_2 - 0,058pH_1$$

$$pH_1 = 0,10/0,058 + 3,28 = 5,00$$

$$pH_1 = 5,00$$

10. Să se calculeze pH-ul unei soluții dacă un electrod de platină imersat în această soluție, cînd se adaugă chinhidronă, capătă un potențial $\varepsilon = +0,1890V$ față de ESC. Potențialul standard (ε^0_1) al electrodului de chinhidronă (la 20°C) este egal cu +0,703V. Pentru electrodul saturat de calomel $\varepsilon_{ESC} = +0,2470V$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_{catod} - \varepsilon_{anod} \; ; \; \varepsilon_{cel} = +0,1890V$$

$$\varepsilon_{catod} = \varepsilon_1^0 + 0,058\log a_{H^+} = 0,7030 + 0,058\log a_{H^+}$$

$$\varepsilon_{anod} = +0,2470V$$

$$\varepsilon_{cel} = 0,7030 - 0,058\log a_{H^+} - 0,2470$$

$$+0,1890 = 0,7030 - 0,058pH - 0,2470$$

$$pH = (0,7030-(0,1690+0,2470))/0,058 = 4,60$$

11. Dacă se adaugă 1,50ml. soluţie 0,01N HCl la 100ml. soluţie de acid clorhidric de concentraţie necunoscută, potenţialul electrodului indicator de chinhidronă se modifică de la $\varepsilon_1 = 0,190V$ la $\varepsilon_2 = 0,210V$. Să se calculeze concentraţia acidului clorhidric în soluţia iniţială, dacă temperatura la care se efectuează experimentul este de 25^0C şi se lucrează în condiţiile în care concentraţiile sînt identice cu activităţile.

Rezolvare:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{H_2Q/Q} - 0,059pH_1 = \varepsilon^0_{H_2Q/Q} + 0,059\log C_{H^+}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0_{H_2Q/Q} - 0,059pH_2 = \varepsilon^0_{H_2Q/Q} + 0,059\log C'_{H^+}$$

$$C'_{H^+} = C_{H^+}.V/(V+DV) + VCs_{H^+}/(V+sV) = C_{H^+} 100/(100+1,5) + 1,5.0,01/101,5$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0_{H_2Q/Q} + 0,059\log(C_{H^+} 100/(100+1,5) + 1,5.0,01/101,5)$$

iar $$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,020V$$

Dar

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{H_2Q/Q} + 0,059\log(C_{H^+} 100/(100+1,5) + 1,5.0,01/101,5) - \varepsilon^0_{H_2Q/Q} + 0,059\log C_{H^+}$$

$$0,020/0,059 = \log((C_{H^+}.0,9852 + 1,4776.10^{-4})/C_{H^+})$$

$$0,338 = \log(0,9852 + 1,4716.10^{-4}/C_{H^+}$$

$$10^{0,338} = 0,9852 + 1,4716.10^{-4}/C_{H^+}$$

$$100,338 = 0,9852 + 1,4716.10\text{-}4/CH^+$$

$$(2,1777\text{-}0,9852)C_{H^+} = 1,4172.10^{-4}$$

$$C_{H^+} = 1,2392.10^{-4} mol.L^{-1}$$

12. Să se calculeze potenţialul unui electrod de sticlă aflat într-o soluţie de pH=5,00, faţă de electrodul de argint-clorură de argint. Potenţialul standard ε_1^0 al electrodului de sticlă +0,3580V şi cel al electrodului de argint-clorură de argint (saturat cu KCl) la aceeaşi temperatură este +0,2010V.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_c - \varepsilon_0$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1^0 + 0{,}058 \log a_{H^+} = \varepsilon_1^0 - 0{,}058(-5)$$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon^0_{Ag/AgCl} = \varepsilon_2^0 = 0{,}2010V$$

$$\varepsilon_{cel} = \varepsilon_1^0 + 0{,}058 \log a_{H^+} - \varepsilon_2^0 = 0{,}3580 - 0{,}2858 - 0{,}2010 = -0{,}1330V$$

$$\varepsilon_{cel} = -\ 0{,}1330 \text{ Volţi.}$$

13. Care este pH-ul teoretic şi pH-ul experimental al unei soluţii cu concentraţia de 0,01 mol.L^{-1} în NaOH şi 0,10 mol.L^{-1} în NaCl, dacă coeficientul de selectivitate potenţiometrică $k^{pot}_{H^+/Na^+} = 5.10^{-5}$ pentru electrodul de sticlă ($\gamma_{HO^-} = \gamma_{Na^+} = 0{,}746$)

Rezolvare:

$$a_{HO^-} = 0{,}746 . 0{,}01 = 0{,}00746 \text{ mol.}L^{-1}$$

$$a_{Na^+} = 0{,}746(0{,}1 + 0{,}01) = 0{,}08206 \text{ mol.}L^{-1}$$

deci $$a_{H^+} = 1.00.10^{-14} / 1{,}46.10^{-3} = 1{,}34.10^{-12} \text{ mol.}L^{-1}$$

$$pH._{teor} = -\log a_{H^+} = -\log 1{,}34.10^{-12} = 11.87$$

$$pH_{teor} = 11{,}87$$

$$pH_{exp} = -\log(1{,}34.10^{-12} - k_{HO^-/Na^+} . a_{Na^+})$$

$$pH_{exp} = -\log(1{,}34.10^{-12}) + (5.10^{-11} . 0{,}08206)) = 11{,}26$$

$$pH_{exp} = 11.26$$

Eroare absolută

$$\Delta pH = pH_{teor} - pH_{exp} = 11{,}26 - 11{,}87 - -0{,}61$$

$$\Delta pH = -0{,}61$$

14. Să se enumere patru tipuri de bază de electrozi utilizaţi pentru determinarea ionilor de hidrogen. Să se arate care dintre aceşti electrozi nu se pot folosi pentru determinarea ionilor de hidrogen în următoarele condiţii experimentale:

a) NaOH 0,0001N;

b) O probă care conţine O_2 pentru care conţinutul de O_2 va fi determinat pe cale polarografică;

c) O soluţie slab bazică conţinînd NaCl 3M;

d) O soluţie echimolară de Sn(II) şi Sn(III);

e) O soluţie foarte vîscoasă;

f) Controlul fiabilităţii unui nou electrod experimental indicator pentru ionul de hidrogen;

15) Pentru determinarea pH-ului unei serii de soluţii tampon s-au folosit un electrod de hidrogen şi un electrod de calomel saturat. Să se calculeze tesniunea celulei pentru fiecare din aceste soluţii, dacă pH-ul are următoarele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valori (se presupune că ε_{jj} este neglijabilă şi că electrodul de hidrogen este realizat în condiţii standard):

a) 4,5; b) 8,0; c) 11,4; d) 2,3

R. a). $\varepsilon_{cel} = 0{,}513V$

16. Să se calculeze tensiunea celulei electrochimice:

$$Pt \mid H_2(1\ atm) \mid H^+(0{,}1N) \parallel Ag^+(0{,}1N) \mid Ag,$$

după fiecare din următoarele schimbări:

a) În semicelula din stînga se adaugă 0,100 mol NaOH;

b) În semicelula din dreapta se adaugă 0,1 mol.NaCl;

c) În semicelula din dreapta se adaugă un gram pulbere de Ag;

d) Presiunea H_2 gazos se reduce la 0,1 atm;

e) În semicelula din dreapta se adaugă 0,1 mol.$AgNO_3$;

f) În semicelula din stînga se adaugă 500 apă distilată.

Se presupune că volumul fiecărei semicelule este de un litru.

17. Ponind de la următoarele date

$$Zn^{2+} + 2e = Zn(s)$$

$$\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$$

$$ZnS(s) + 2e = Zn(s) + S^{2-}$$

$$\varepsilon^0_{ZnS,Zn} = -1{,}44\,V$$

Să se calculeze produsul de solubilitate al ZnS.

18. Potenţialul unui electrod de sticlă faţă de un electrod de referinţă este -0,0137V într-o soluţie tampon de ftalat acid de potasiu (KHP) cu pH=4,004 şi -0,3038V într-o soluţie tampon de borax al cărei pH=9,183. Care este panta $\Delta\ \varepsilon/\Delta\ pH$ acestui elecctrod?

19. Ionul de zinc este cunoscut a forma complecşi stabili cu liganduI Y^{3-}: $Zn^{2+} + Y^{3-} \rightleftharpoons ZnY^-$. În vederea măsurării constantei de formare a complexului, a fost realizată următoarea celulă electrochimică:

$$Zn \mid ZnY^-(1.10^{-4}M),\ Y^{3-}(0{,}05M) \parallel ESC.$$

Tensiunea acestei celule a fost găsită a fi 1,597V cînd zincul lucrează ca anod. Să se calculeze constanta de formare a complexului.

2.3.4. Electrozi ion-selectivi (EIS)

Electrozii ion-selectivi fac parte din categoria senzorilor electrochimici şi sînt semicelule electrochimice pentru care la interfaţa electrod-electrolit apare o diferenţă de potenţial datorată repartizării inegale a sarcinilor electrice în cele două faze. Interfaţa se realizează cu ajutorul unor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

membrane selective care reprezintă regiuni din spaţiu ce separă două faze, astfel încît transportul de substanţă între fazele exterioare de contact să fie modificat sau inhibat faţă de transportul ccare s-ar instala dacă cele două faze ar fi în contact direct. Transportul selectiv între faze se realizează prin schimb de ioni şi electroni, prin adsorbţie, extracţie sau prin procese cinetice interfaciale. Aceste fenomene conduc la apariţia **potenţialului de membrană**, care în majoritatea cazurilor poate fi corelat cu activitatea ionilor din soluţiile exterioare ale analitului.

Electrozii ion-selectivi, în anumite condiţii bine stabilite, acţionează ca o "baterie", generînd un potenţial de electrod determinat de o anumită specie electroactivă din soluţie (analitul), potenţial care este proporţional cu logaritmul concentraţiei analitului, motiv pentru care aceşti electrozi sînt denumiţi **senzori ion-selectivi** sau **electrozi ion-selectivi**(E IS). În anii din urmă electrozii ion-selectivi au căpătat o largă răspîndire deoarece răspund favorabil cerinţelor care se pun unui senzor electrochimic şi anume: prezintă o funcţie de transfer mare; consum de substanţă redus; asigură efectuarea determinării directe fără perturbarea mediului; prezintă posibilităţi de miniaturizare (lucru important pentru efectuarea unor determinări biochimice şi biologice) prezentînd şi aspecte tehnico-economice favorabile, în sensul că sînt simpli; robuşti, uşor de mînuit şi chiar de recondiţionat şi accesibili de obicei la un preţ de cost redus.

Numărul speciilor chimice care se pot determina direct folosind electrozii ion-selectivi creşte de la o zi la alta, iar utilizarea metodelor indicate extinde posibilităţile de aplicare a lor la determinarea aminoacizilor, a enzimelor, a unor gaze, sau ca electrozi indicatori într-o serie de titrări potenţiometrice. Faptul că electrozii ion-selectivi indică activitatea de echilibru, le conferă o posibilitate în plus de aplicare la studiul echilibrelor chimice sau al vitezelor de reacţie.

Avînd în vedere multitudinea electrozilor ion-selectivi, clasificarea acestora se poate realiza ţinînd seama de **natura procesului generator de potenţial, de natura şi mobilitatea grupărilor purtătoare de sarcini electrice, de starea de agregare sau de natura chimică a materialului electrodic activ şi de prezenţa unui liant suport în structura membranei**

Recomandările IUPAC privind clasificarea electrozilor utilizaţi ca senzori electrochimici, deosebesc trei mari categori de EIS:

a) electrozi primari (cu purtători de sarcină ficşi);

b) electrozi cu purtători de sarcină mobili;

c) electrozi ion-selectivi sensibilizaţi.

O altă clasificare larg utilizată ce are la bază natura membranei, va fi prezentată în cele ce urmează:

1. Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă:

a) cu membrană de sticlă (cu matrice rigidă);

b) cu membrană solidă omogenă;

- membrană din topituri ($BaSO_4$; AgX; Ag_2S-AgX);
- membrană monocristal (LaF_3; PbS)
- membrană din ceramică (precipitat sub formă de pastilă: Cu_2S; Ag_2S)

c) cu membrană heterogenă:

- membrană impregnată:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- pe suport ceramic (fericeanură, Cu^{2+});
- pe suport celulozic ($BaSO_4$);
- pe grafit (selectrode, AgX, etc);

d) Cu membrană înglobată:

- în parafină (oxalat de calciu);
- în colodiu (dimetilglioximat de Ni);
- în cauciuc siliconic (tip Purgor)

2. Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă:
   - cu grupări ligand încărcate electric (schimbători de ioni) drept componente de membrană;
   - cu grupări ligand neutre drept componente de membrană;
3. Biosenzori
4. Electrozi gaz-sensibili;
5. Electrozi cu fir acoperit;
6. Electrozi tranzistori cu efect de cîmp
7. Alte tipuri de electrozi ion-selectivi.

Această clasificare stă la baza prezentării diferitelor tipuri de electrozi ion-selectivi în continuare

2.3.4.1. Electrozi ion-selectivi cu membrană. Potenţialul de membrană

Cronologic vorbind, primii electrozi ion-selectivi cu membrană folosiţi în practica analitică au fost electrozii de sticlă, care ar fi trebuit să fie denumiţi mai corect electrozi cu membrană de sticlă. Dată fiind larga utilizare a electrozilor de sticlă la determinarea pe cale potenţiometrică a pH-ului, acest tip de electrozi a fost discutat alături de ceilalţi electrozi indicatori ai ionilor de hidrogen.

În ultimele trei decenii, în literatura de specialitate s-au semnalat *încercări multiple de punere la punct a altor electrozi cu membrane de diferite* tipuri, specifici în raport cu un anumit anion sau cation. Înainte de a se prezenta şi discuta diferitele tipuri de electrozi ion-selectivi, vor fi discutate mai întîi cîteva aspecte privind teoriile referitoare la potenţialul de membrană.

Membrana este constituită dintr-o fază neapoasă lichidă sau solidă, interpusă între două soluţii apoase. După Sollner, membrana este faza sau structura care îngreunează sau împiedică transferul de substanţă, permiţînd anumite grade de restricţie în trecerea unor anumite specii de particule dintr-o fază în alta. De fapt, se poate considera că membrana funcţionează ca o "maşină fizico-chimică" care transformă prin diverse mecanisme energia liberă a fazelor sau energia aplicată prin ele, în alte forme de energie, uneori reversibil, dar, în mod obişnuit ireversibil.

Potenţialul de membrană reprezintă diferenţa de potenţial care se stabileşte între două soluţii apoase separate de o membrană. Prin urmare, problema potenţialului de membrană este corelată cu existenţa unui sistem electrochimic alcătuit din două faze aflate în contact şi ca urmare a producerii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unei reacții cu transfer de electroni (reacție de electrod) între aceste faze apare o diferență de potențial.

Preocupările în legătură cu stabilirea originii și naturii potențialului de membrană sînt destul de vechi. Astfel, cercetările efectuate de către Luther, Nernst, Riesenfeld, Reinhold, Haber, Klemenslewcz și Beutner, au stabilit că pot fi întîlnite două cazuri limită. Astfel, unul dintre cazuri este caracteristic membranelor lichide care nu au grupări ionogene, iar potențialul de membrană este rezultatul unui proces de difuzie prin membrană, fiind analog potențialului electric de difuzie, pe cînd cel de-al doilea caz, potențialul de membrană este determinat de diferențele de potențial de interfață, corespunzător celor două interfețe membrană-soluție. Sollner și Wilbrandt concep potențialul de membrană ca un potențial rezultat atît din diferențele de potențial electric de interfață cît și din potențialul electric de difuzie din interiorul membranei.

Mărimea și semnul potențialului de membrană depind atît de proprietățile membranei cît și de concentrația ionilor prezenți, explicarea apariției sale fiind corelată cu aspecte de natură biologică referitoare la studiul membranei celulei vii. De fapt, primele cercetări asupra potențialului de membrană au fost întreprinse cu ocazia realizării unor studii legate de fenomenele bioelectrice și fiziologice. Astfel, Michaelis în 1916, a făcut prima încercare de a elabora o teorie a procesului de membrană, considerînd membrana cu structură capilară, deci străpunsă de pori. În această teorie se ia în considerație numai fenomenul de difuzie a ionilor prin membrană drept proces generator de potențial. Datorită diferenței de dimensiuni a porilor, moleculelor și ionilor, membrana acționează ca o sită (efect de sită), reținînd unii ioni și lăsînd să treacă pe alții. Cu cît porii sînt mai mici, cu atît este mai mare rolul cîmpurilor de forțe legate de prezența sarcinilor elecctrice, de adeziunea și tensiunea superficială pe suprafața porilor. Cel mai important este cîmpul electric determinat de sarcina electrică ce apare datorită adsorbției ionilor pe pereții porilor din membrană, formîndu-se astfel stratul dublu electric care determină modificarea mobilității în porii membranei. Ionii prezenți în soluțiile adiacente traversează structura poroasă a membranei, fiind cu atît mai mobili cu cît sînt mai mici și cu cît interacționează mai slab cu sarcinile de pe pereții porilor din membrană. Cu toate că teoria lui Michaelis stabilește pentru prima dată o legătură între structura capilară a membranei și proprietățile electrice, rămîne totuși o teorie calitativă, deși a jucat un rol important în electrochimia fenomenelor de membrană.

O etapă deosebită în evoluția teoriilor potențialului de membrană începe cu lucrările lui Teorell și, independnt de el, cu cele ale lui Meyer și Sievers. Ei au adus contribuții de seamă la electrochimia proceselor de membrană sub aspectul naturii lor schimbătoare de ioni, elaborînd așa numita teorie a sarcinilor fixe (TMS). În elaborarea acestei teorii s-au bazat pe ipoteza lui Sollner și Wilbrandt, considerînd potențialul de membrană alcătuit dintr-o componentă interfacială și una,difuzională, iar membrana cu o structură poroasă și un număr de sarcini fixate pe pereții porilor. Ecuația obținută pentru potențialul de membrană, în anumite condiții, este bine verificată experimental. De fapt, ecuația reunește rezultatele teoriei echilibrului Donan cu cele al teoriei potențialului de difuzie de tip Henderson, Teorell și Nernst-Planck.

Ulterior, pe lîngă perfecționarea teoriei sarcinilor fixate, au apărut și alte domenii de abordare a acestei probleme. Astfel, 1943, o cale este inițiată de către Daniell, care are la bază o aplicare a teoriei vitezelor absolute de reacție în studiul procesului de penetrare a membranei de către ionii existenți în soluție.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O altă cale a avut în vedere conceptele termodinamicii proceselor ireversibile, care a fost inițiată de către Wiebenga, Overbeeck și Staverman.

În prezent se poate considera că teoriile potențialului de membrană pot fi împărțite în cinci grupe, care fac parte din trei direcții teoretice ce diferă între ele prin principiile care stau la baza ecuațiilor de flux utilizate, și anume:

1) Teoria lui Teorell, Meyer și Sievers, precum și perfecționările ei, teorie cunoscută sub denumirea de teoria sarcinii fixate;

2) Aproximația cinetică bazată pe teoria vitezelor absolute de reacție;

3) Teoria moleculară;

4) Teoria bazată pe principii cvasi-termodinamice;

5) Tratări teoretice bazate pe termodinamica proceselor ireversibile.

Aceste cinci teorii ale potențialului de membrană se pot încadra în trei direcții teoretice generale, care, în ordinea extinderii lor sînt următoarele:

a) Teorii bazate pe ecuațiile de flux Nernst-Planck și perfecționările lor, care recurg la integrarea ecuațiilor diferențiale de flux de tip Nernst-Planck în vederea obținerii potențialului de membrană. Aceste teorii necesită cunoașterea structurii membranei, a proprietăților termodinamice locale ale sistemului analizat și consideră că potențialul de membrană este compus din: potențialul de interfață, potențialul de difuzie prin membrană, ceea ce practic este util, dar în contradicție cu principiile termodinamicii clasice;

b) Teorii bazate pe principiile termodinamicii proceselor ireversibile care au un caracter foarte general, tocmai prin faptul că nu presupun un anumit mecanism, postulînd o dependență liniară între forțele motrice și fluxurile corespunzătoare acestora. Această direcție teoretică aplicată sistemului membrană-soluție adiacentă permite calcularea unor coeficienți fenomenologici care vor exprima caracteristicile membranei. Totuși, atunci cînd acești coeficienți fenomenologici se traduc în măsuri cu sens fizic adecvat sistemului, se impun precizări asupra structurii membranei. Deși tratarea matematică este destul de complexă, această teorie este avantajoasă, fiind singura utilizabilă și în cazul sistemelor neizoterme.

c) Teorii bazate pe conceptele teoriei stărilor de tranziție care consideră că deplasarea ionului prin membrană se face printr-o succesiune de *salturi discrete între două poziții de echilibru alăturate, ce corespund* interacțiunii minime dintre ionul în cauză și matricea membranei. Ar rezulta astfel că sistemul ar putea fi descris pe considerente pur energetice, dar sub aspect experimental nu este comod deoarece apar greutăți în cursul verificărilor, fapt ce ar determina ca acest mod de testare a potențialului de membrană să fie mai puțin extins.

Există și o altă clasificare, dată de Schlog, a teoriilor potențialului de membrană, diferită de cea menționată mai sus, avînd la bază modelul teoretic folosit în descrierea structurii membranei, clasificare care este mai puțin răspîndită.

Desigur că, în principiu, conceptele teoretice referitoare la potențialul de membrană pot fi aplicate în tratarea electrozilor ion-selectivi cu membrană (EISM). Cele mai multe teorii referitoare la potențialul de membrană aparțin grupului Teorell- Meyer-Sievers (TMS).

Pentru a putea desluși principiul general de funcționare al EISM, conform teoriei TMS, se va considera un sistem electrochimic format dintr-o fază

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

apoasă (1) care conține ionul i, aflată în contact cu o fază neapoasă și nemetalică (2), care conține, de asemenea, ionul i. Faza (2) poate fi: o soluție a unui electrolit într-un solvent nemiscibil cu apa, o dispersie dintr-o sare greu solubilă înglobată într-un suport inert din punct de vedere chimic, sau un cristal al unei sări insolubile. Cînd un astfel de sistem atinge starea de echilibru termodinamic, potențialele electrochimice ale ionului i în cele două faze devin egale:

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \bar{\mu}_{i(2)} \qquad (2.203)$$

Potențialul electrochimic al ionului constituit într-o anumită fază α poate fi exprimat sub forma:

$$\bar{\mu}_{i(\alpha)} = \mu_{i(\alpha)} + n F \Phi(\alpha), \qquad (2.204)$$

în care: $\mu_{i(\alpha)}$ este potențialul chimic al speciei i în faza considerată, iar $\Phi(\alpha)$, este potențialul electrostatic al fazei α. Pentru faza apoasă (1) potențialul chimic este dependent de activitatea ionului i și deci:

$$\bar{\mu}_{i(1)} = \mu^0_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} \qquad (2.205)$$

Din relațiile (2.203), (2.204) și (2.205) pentru starea de echilibru electrochimic a sistemului, se obține:

$$\mu^0_{i(2)} + RT \ln a_{i(2)} + z_i F \Phi_{(2)} = \mu^0_{i(1)} + RT \ln a_{i(2)} + z_i F \Phi_{(2)} \qquad (2.206)$$

Considerînd că $\mu_{i(2)}$ este independent de activitatea speciei i în faza (2) și notînd

$$\frac{\mu^0_{i(1)} - \mu_{i(2)}}{z_i F} = \varepsilon^{01}, \qquad (2.207)$$

se poate deduce din relația (2) o expresie analogă relației lui Nernst:

$$\Phi_{(2)} - \Phi_{(2)} = \varepsilon' = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{i(1)} \qquad (2.208)$$

Deoarece este imposibil să se măsoare în valoare absolută diferența de potențial între două faze diferite, ε^{01}, ci numai variația acesteia, este necesar să se apeleze la o celulă electrochimică de forma:

Electrod de referință extern	Soluția apoasă a ionului i la concentrație variabilă Faza(1)	Membrană Faza(2)	Soluție apoasă a ionului i la concentrație const. și cunoscută Faza(3)	Electrod de referință intern	(2.209)

care permite măsurarea lui ε' cînd variază activitatea $a_{i(1)}$. Faza (2) este deci o membrană în sensul discutat mai sus, iar faza (3) este constituită dintr-o soluție apoasă care conține un ion existent și în faza (2)-(membrană). Dacă acest ion este chiar ionul i, celula va fi de tipul unei **celule de concentrație**. Dacă ionul comun fazelor (2) și (3) nu este ionul i, celula va fi de tipul unei **celule cu membrană cu dublă distribuție**. În ambele cazuri diferența de potențial $\Phi_{(2)} - \Phi_{(1)}$, care se exprimă de asemenea printr-o relație de tipul (26) va avea o valoare constantă în cele două faze (2) și (3). Electrodul de referință intern este un electrod specific față de unul din ionii prezenți în soluția fazei (3) sau un alt electrod de referință, potențialul său fiind deci independent de activitatea ionului i în faza (1), $a_{i(1)}$, și va fi dat de diferența $\Phi_{rete.} - \Phi_{(1)} = \varepsilon_{cel}$. Diferența de potențial a întregului lanț electrochimic poate fi scrisă sub forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Phi_{refe.} - \Phi_{(1)} = \varepsilon_{cel} = (\Phi_{refe.} - \Phi_3) + (\Phi_{(3)} - \Phi_{(2)}) +,$$
$$+(\Phi_{(2)} - \Phi_{(1)}), \qquad (2.210)$$

sau
$$\varepsilon' = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_{i(1)}, \qquad (2.211)$$

la care
$$\varepsilon^{011} = \varepsilon^{01} + (\Phi_{refl.} - \Phi_{(3)}) + (\Phi_{(3)} - \Phi_{(2)}), \qquad (2.212)$$

ε^{011} reprezintă tensiunea standard a celulei electrochimice (2.209) şi este independentă de $a_{i(1)}$, depinzînd numai de natura soluţiei şi de electrodul de referinţă intern. De foarte multe ori există o diferenţă între structura fizică şi chimică a membranei pe cele două suprafeţe ale sale. Acest fapt se transpune într-un **potenţial** sau mai bine zis, o **tensiune de asimetrie** a membranei care trebuie adăugată la ε^{011}. De multe ori tensiunea de asimetrie fiind mică, poate fi neglijată.

Lanţul electrochimic discutat mai sus constituie un electrod cu membrană şi este realizat practic dintr-un dispozitiv compact, de obicei cu geometrie cilindrică, în care la partea inferioară se plasează faza (2), iar la cea superioară, electrodul de referinţă intern. Electrodul cu membrană astfel construit este introdus în vasul care conţine soluţia de analizat, faza (1). În această soluţie se introduce şi un al doilea electrod de referinţă (extern) în raport cu care se fac măsurările de tensiune pentru celula electrochimică de măsură astfel realizată (figura 2.24). Determinarea activităţii speciei i implică aceeaşi

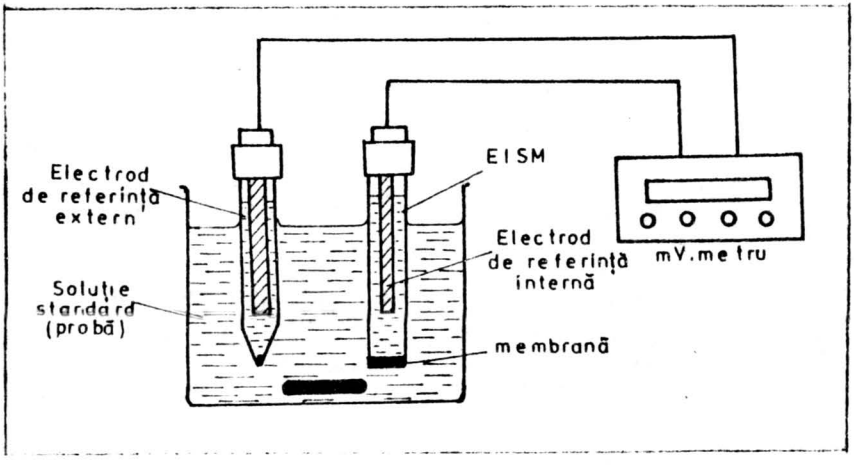


Figura 2.24 - Reprezentarea schematică a unui montaj pentru măsurări potenţiometrice cu electrozi ion-selectivi cu membrană

tehnică de lucru ca şi în cazul măsurărilor potenţiometrice de pH.

Pentru ca un electod ion-selectiv cu membrană să indice un potenţial care să urmeze relaţia (2.208) de tip Nernst şi deci să poată fi utilizat la determinarea activităţii unui ion i, implicit a concentraţiei acestui ion în soluţie, trebuie ca acest electrod să îndeplinească înainte de toate, următoarele condiţii:

a) Membrana trebuie să fie conducătoare electric pentru ca să se poată defini pentru această fază un potenţial interior $\Phi_{(2)}$ şi să fie în concordanţă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu posibilitățile actuale de măsurare ale tensiunii de către instrumentele electronice actuale;

b) Potențialul chimic al ionilor din membrană (faza 2), să fie independent de activitatea acestor ioni în soluția de analizat. Această condiție se realizează numai dacă ionul considerat i nu este transferat din faza (1) în faza (2) la contactul membranei cu soluție de analizat, sau dacă da, acest transfer este practic neglijat. Numai în acest caz comportarea membranei rămîne neschimbată de la o soluție la alta.

c) Aceste condiții sînt întradevăr necesare pentru ca potențialul electrodului cu membrană să fie determinat de activitatea ionului i în soluția de analizat dar ele nu asigură specificitatea electrodului. Pentru ca un electrod cu membrană să fie specific pentru un anumit ion i mai este necesar ca prezența altor ioni să nu influențeze potențialul de membrană.

Dacă se consideră o membrană specifică pentru ionul i în contact cu o soluție care conține pe lîngă i și un alt ion j cu același semn al sarcinii electrice, principial este posibil să se producă un schimb ionic între ionul i și ionul j din membrană și soluție astfel:

$$i_{(2)} + j_{(1)} \rightleftharpoons j_{(2)} + i_{(1)} \qquad (2.213)$$

Evident, echilibrul se stabilește în momentul în care potențialele electrochimice ale ionilor i și j în cele două faze sînt egale.

Analog ecuației (2.206), se poate scrie:

$$\mu^0_{i(2)} + RT \ln a_{i(2)} + z_i F \Phi_{(2)} = \mu^0_{i(1)} + RT \ln a_{i(1)} + z_i F \Phi_{(1)} \qquad (2.214)$$

$$\mu^0_{j(2)} + RT \ln a_{j(2)} + z_j F \Phi_{j(2)} = \mu^0_{j(1)} + RT \ln a_{j(1)} + z_j F \Phi_{j(1)} \qquad (2.215)$$

Din ecuațiile (2.214) și (2.215) rezultă că:

$$\left(\frac{a_{i(1)}}{a_{i(2)}}\right)^{z_i} \cdot \left(\frac{a_{j(2)}}{a_{j(1)}}\right)^{z_i} = \exp\left(\frac{z_i A^o_j - z_j A^o_i}{RT}\right) = K_{i/j} \qquad (2.216)$$

în care:

$$A^o_i = \mu^0_{i(1)} - \mu^0_{i(2)} \qquad (2.217)$$

$$A^o_j = \mu^0_{j(1)} - \mu^0_{j(2)} \qquad (2.218)$$

și reprezintă afinitățile chimice standard de transfer ale ionilor i și j din faza (1) în faza (2). Constanta $k_{i/j}$ reprezintă constanta de echilibru de schimb ionic (2.213). Din ecuația (2.214) se poate deduce o relație similară (2.208) și anume:

$$\varepsilon' = \Phi_{(2)} - \Phi_{(1)} = \frac{\mu^0_{i(1)} - \mu_{i(2)}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_{i(1)}}{a_{i(2)}}\right), \qquad (2.219)$$

Ecuația (2.208) este de fapt o formă particulară a ecuației (2.219), fiind scrisă în ipoteza în care potențialul chimic al speciei i rămîne neschimbat în membrană (faza 2), atunci cînd aceasta este în contact cu soluția (faza 1). Notînd cu $a_{i(1)}$ și $a_{i(2)}$ activitatea ionului i în cele două faze în absența ionului j și ținînd seama de faptul că echilibrul de schimb ionic (2.213) modifică activitățile ionului i, se poate aprecia că:

$$a_{i(1)} < a^*_{i(1)} \text{ și } a_{i(2)} > a^*_{i(2)}$$

Dacă în mod analog, se notează cu $\varepsilon^{01} = \Phi_{(2)} - \Phi_{(1)}$ în prezența ionului j, rezultă că:

$$\varepsilon^{01} > \varepsilon' \qquad (2.220)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este uşor de înţeles că ε^{011} va fi cu atît mai mare în comparaţie cu ε^{1}, cu cît transferul ionului j din soluţie în membrană se face în mai mare măsură sau, astfel spus, cu cît A°_{j} este mai mare în raport cu A°_{i}. Din cele de mai sus rezultă că a treia condiţie necesară selectivităţii unui electrod poate fi formulată de un alt ion j, putîndu-se scrie deci că:

$$\varepsilon^{1} = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + K_{i/j}\, a_j^{z_i/z_j}\right), \qquad (2.221)$$

sau, trecînd la lanţul electrochimic complet (electrodul cu membrană propriu-zis înglobat în celula de măsură), analog ecuaţiei (2.221), se obţine:

$$\varepsilon^{1} = \varepsilon^{011} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + K_{i/j}\, a_j^{z_i/z_j}\right), \qquad (2.222)$$

care reprezintă ecuaţia lui Nicolski. Generalizată pentru prezenţa mai multor ioni care interferă, această ecuaţie capătă următoarea formă:

$$\varepsilon = \varepsilon^{011} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + K_{i/j}\, a_j^{z_i/z_j} + K_{i/l}\, a_l^{z_i/z_l} + K_{i/m}\, a_m^{z_i/z_m} + \ldots\right), \qquad (2.223)$$

Constantele de tip $K_{i/j}$, definite prin relaţia (2.216) şi care reprezintă din punct de vedere practic mărimi care permit să se aprecieze în ce măsură un ion care interferă, afectează potenţialul de membrană, se numesc **constante potenţiometrice de selectivitate**

Constantele potenţiometrice de selectivitate caracterizează un electrod ion selectiv cu membrană din punct de vedere cel mai important pentru aplicaţiile analitice (analiză în prezenţă) şi cunoaşterea lor este strict necesară în momentul alegerii electodului adecvat unei probe date. Aceste constante pot lua valori de obicei între 10^{-4} şi 10^{4}, astfel că se spune că un electrod este selectiv atunci cînd $k_{i/j} < 1{,}00$

Dată fiind importanţa cunoaşterii valorilor constantelor de selectivitate, în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva metode de determinare a acestora:

Metoda 1. Pentru simplificare, se va considera un electrod cu membrană, indicator al unui ion cu sarcina $z_i = +1$, influenţat de prezenţa altui ion j de aceeaşi sarcină, $z_j = +1$. Pentru o soluţie care nu conţine decît ionul i, expresia potenţialului electrodului devine:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^{011} + \frac{RT}{F} \ln a_i, \qquad (2.224)$$

Dacă dimpotrivă, soluţia nu conţine decît ionul care interferă, j (deci $a_i = 0$), ecuaţia (2) se scrie:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^{011} + \frac{RT}{F} \ln a_j + \frac{RT}{F} \ln k_{i/j}, \qquad (2.225)$$

Dacă condiţiile de lucru sînt alese astfel încît $a_i = a_j$, din relaţiile (2.224) şi (2.225), trecînd la logaritmi zecimali, rezultă:

$$\ln k_{i/j} = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) F}{2{,}303 RT} \qquad (2.226)$$

Relaţia (2.226) permite deci determinarea constantei de selectivitate potenţiometrică $K_{i/j}$, dacă se măsoară ε_1 şi ε_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metoda 2. Dacă se efectuează mai multe măsurări, ecuaţiile (2.224) şi (2.225) se pot combina şi se determină activitatea ionului i şi a ionului j care produc egalizarea potenţialelor ε_1 şi ε_2. În acest caz, constanta $K_{i/j}$ va fi dată de relaţia:

$$K_{i/j} = a_i / a_j \qquad (2.227)$$

Această metodă poate fi realizată mai uşor pe calea grafică, reprezentînd pe acelaşi grafic variaţia potenţialului ε în funcţie de activităţile a_i şi a_j, aşa cum este prezentat în figura 2.25. Trasînd pe acest grafic o paralelă la

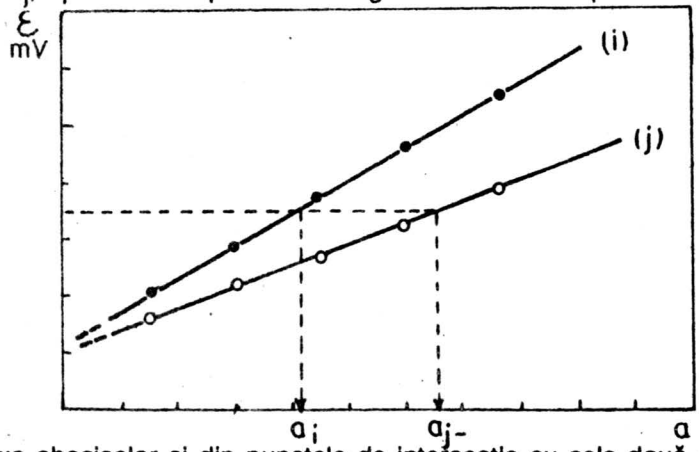


Figura 2.25 - Determinarea pe cale grafică a constantei de selectivitate potenţiometrică $K_{i/j}$.

axa absciselor şi din punctele de intersecţie cu cele două drepte de variaţie, este posibilă determinarea activităţilor a_i şi a_j şi, în consecinţă, a constantei $K_{i/j}$.

Metoda 3 (metoda soluţiilor mixte). Această metodă este, în particular cea mai indicată de către IUPAC. Conform acestei metode, se trasează curba $\varepsilon = f(\log a_i)$ pentru o serie de soluţii cu activitate stabilă (a_j) ale ionului

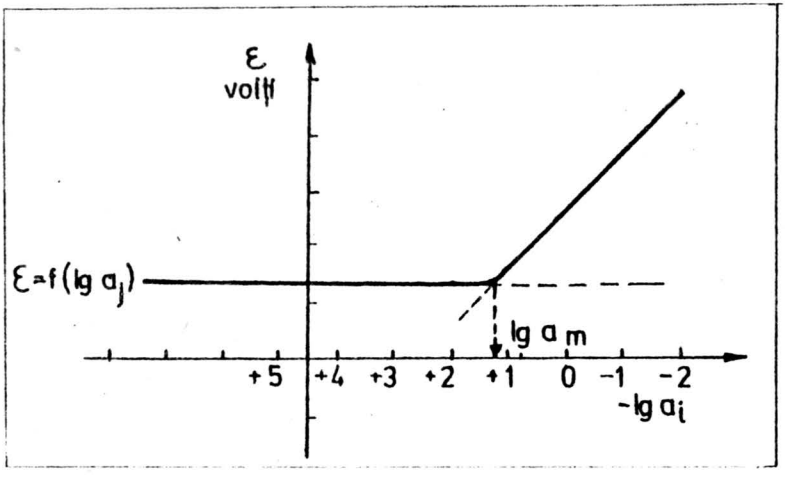


Figura 2.26 - Determinarea pe cale grafică a activităţii practice de detecţie pentru calcularea constantei de selectivitate potenţiometrică prin metoda soluţiilor mixte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

primar. Se va obţine astfel o curbă avînd două asimptate, dintre care una este paralelă cu abscisa şi cealaltă reprezintă dreapta de răspuns teoretic nernstian al electrodului ion-selectiv, $\varepsilon = f(a_i)$ figura 2.26. Intersecţia celor două drepte determină limita practică de detecţie, a_m, şi se poate scrie:

$$K_{i/j\,pot} = a_m / a_j \qquad (2.228)$$

2.3.4.1.1. Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă omogenă

Materialul ion-selectiv în cazul electrozilor cu membrană solidă omogenă constă dintr-un monocristal sau o pastilă policristalină a unei combinaţii greu solubile (precipitat) fără liant sau alt material inactiv. Un cristal al unei sări insolubile în apă constituie o fază conductoare dacă unul dintre ionii acesteia se poate deplasa în reţea sub influenţa unui cîmp electric. Alături de această conductibilitate ionică este posibilă uneori şi o conductibilitate de natură electonică.

Distribuţia potenţialului electric al unei faze cristaline nu este uniformă la scară microscopică, reţeaua cristalină avînd ea însăşi o distribuţie neuniformă a sarcinilor ionice. Pentru o astfel de fază se consideră potenţialul electric interior mediu. Potenţialul chimic al ionilor constituienţi al unui cristal nu depinde decît de temperatură şi ca atare, un cristal de sare insolubilă poate constitui o membrană care este formată dintr-un cristal de sare insolubilă MX, specific de exemplu pentru ionul X^{z-}, poate fi influenţat de prezenţa în soluţia de analizat, a altor anioni susceptibili de a forma săruri greu solubile cu cationul M^{z+}.

Pentru a aprecia măsura în care ionul X^{z-} afectează potenţialul electrodului specific pentru X^{z-}, se va considera că două săruri ale aceluiaşi cation, MX şi MX', greu solubile în apă. Diferenţa afinităţilor standard de transferare a ionilor X^{z-} şi X'^{z-} din apă în faza cristalină va fi dată de relaţia:

$$A^\circ_{x z-} - A^\circ_{x' z-} = RT \ln(K_{s,x' z-} / K_{s,x z-}), \qquad (2.229)$$

în care K_s reprezintă produsul de solubilitate al celor două săruri. Pentru ca electrodul cu membrană de MX să nu fie influenţat de prezenţa ionului X'^{z-}, trebuie îndeplinită condiţia $A^\circ_j << A^\circ_i$, adică pentru cazul în discuţie:

$$A^\circ_{x' z-} << A^\circ_{x z-} \qquad (2.230)$$

Conform relaţiei (2.229), relaţia (2.230) implică şi:

$$K_{s(x' z-)} >> K_{s(x z-)} \qquad (2.231)$$

În consecinţă, este imposibil, de exemplu, să se efectueze măsurări ale activităţii ionilor Cl^- cu un electrod cu membrană de AgCl, în prezenţă de SCN^-, fără ca ionul SCN^- să nu influenţeze valoarea potenţialului de electrod, deoarece $K_{s(AgCl)} = 10^{-10}$, iar $K_{s(AgSCN)} = 10^{-12}$, condiţia (2.230) nefiind îndeplinită, electrodul cu membrană de AgCl nu este selectiv pentru ionul Cl^- în prezenţa ionului SCN^-. De asemenea, prezenţa în soluţia de analizat a unei specii complexante a ionului M^{z+} din cristal afectează valoarea potenţialului electrodului cu membrană de cristal.

Unul dintre primii electrozi cu membrană cristalină cu calităţi deosebite este **electrodul din LaF_3**. Acest electrod prezintă un răspuns liniar faţă de concentraţia ionului F^- într-un domeniu de concentraţii cuprins între

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.10^{-1} mol.L^{-1} și 1.10^{-6} mol.L^{-1} (figura 2.27). La concentrații mai mari decît 1.10^{-3} mol.L^{-1}, răspunsul electrodului este practic instantaneu, în timp ce la

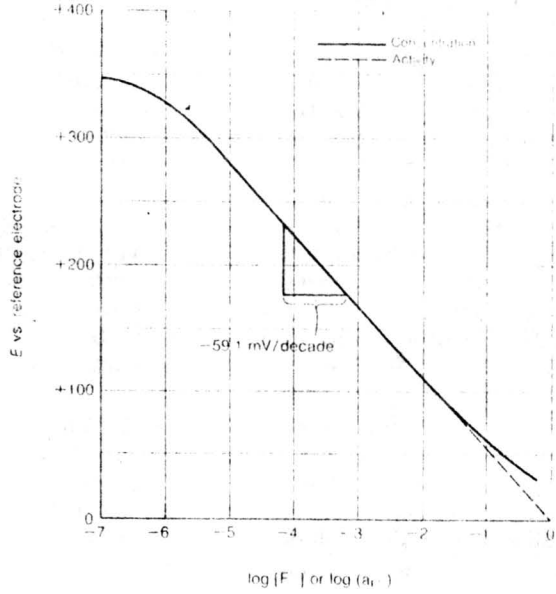


Figura 2.27 - Curba de calibrare pentru determinarea ionului F^-

concentrații mai mici este necesară o specificitate înaltă față de ionul F^-. Singura interferență importantă care se manifestă asupra acestui electrod este aceea a ionului HO^-, pentru care constanta de selectivitate potențiometrică este supraunitară în soluții în care concentrația ionului F^- este de 1.10^{-5} - 1.10^{-6} mol.L^{-1}.

Pentru soluții în care concentrația ionului F^- este de ordinul 1.10^{-1} mol.L^{-1}, constanta de selectivitate K_{F^-/HO^-} este practic nulă.

Interferența ionului HO^- este atribuită faptului că produsul de solubilitate al $La(OH)_3$, care se poate forma în urma procesului de schimb

$$(LaF_3 \text{ (cristal)} + 3HO^- \text{ (soluție)} \rightleftharpoons La(OH)_3 \text{ (cristal)} + 3F^- \quad \textbf{(2.232)}$$

este de același ordin de mărime cu produsul de solubilitate al LaF_3.

În mediul puternic acide, electrodul de LaF_3 are un răspuns aparent eronat față de concentrația ionului F^-. În realitate, trebuie ținut cont că în mediu puternic acid ionii F^- sînt parțial protonați, formînd speciile HF, HF_2^-, HF_3^{2-}. Electrodul de LaF_3 se bucură și de o rezistivitate electrică relativ mică în comparație cu ceilalți electrozi cu membrană. Această rezistivitate redusă este atribuită unei mobilități ridicate a ionilor F^- în rețeaua cristalină, fapt dovedit de spectrele RMN.

Membranele din **clorură de argint** au fost studiate pe larg în scopul realizării de electrozi cu membrană solidă omogenă pentru ionii Cl^- sau Ag^+. Folosirea lor în practică a fost împiedicată de potențialele de natură fotoelectrică care apar pe o astfel de membrană. Un succes mult mai mare în realizarea unor astfel de electrozi l-au avut membranele de AgS. Sub formă cristalină, sulfura

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de argint are un produs de solubilitate de 10^{-50}, ceea ce-i conferă o înaltă specificitate pentru anionul sau cationul Ag^+, şi un larg domeniu de concentraţii (pînă la $\approx 10^{-20}$ ion.g.L^{-1} în soluţie tampon metalic) în care potenţialul electrodului urmează un răspuns nernstian. Electrodul de AgS specific, de exemplu faţă de ionii de Ag^+ are chiar o serie de avantaje în raport cu electrodul metalic de argint. Astfel, el nu este atacat de mediile oxidante şi nu este sensibil faţă de cuplurile redox prezente eventual în soluţie. De fapt, singurul cation care interferă în determinarea argintului este Hg^{2+} deoarece sulfura mercurică, HgS, are un produs de solubilitate apropiat de cel al Ag_2S ($K_{s(HgS)} = 10^{-53}$).

Sulfura de argint prezintă o rezistivitate mică datorită unei mobilităţi mari a ionilor Ag^+ în cristal. Această proprietate a sulfurii de argint a condus la realizarea de electrozi cu membrane formate dintr-un amestec de Ag_2S şi o sare insolubilă de argint cu anionul care urmează să fie determinat. În acest mod este realizat electrodul specific pentru anionul CN^-, care are o membrană obţinută prin pastilarea sub presiune a unui amestec de Ag_2S şi AgCN. O astfel de membrană are o rezistivitate electrică mai mică decît aceea a sulfurii pure şi nu prezintă potenţial de natură fotoelectrică.

Electrozii cu membrană solidă specifică pentru ionii Pb^{2+} şi alţi cationi bivalenţi au fost de asemenea realizaţi şi comercializaţi folosind membrana din Ag_2S+MS. Pentru ca electrodul să fie indicator al ionului Ag^+ şi S^{2-}, iar cationii care formează sulfuri greu solubile cu produs de solubilitate inferior celui al cationului de determinat (M^{z+}) vor interfera, de asemenea.

Condiţia (2.29) indică faptul că ionii Cd^{2+} şi Pb^{2+} nu vor interfera la determinarea ionului Cu^{2+} cu un electrod a cărui membrană este realizată din Ag_2S+CuS, deoarece $K_{s(CuS)} = 10^{-28}$ şi $K_{s(PbS)} = 2.10^{-28}$, în timp ce $K_{s(CdS)} = 10^{-35}$. Dimpotrivă, ionul Cu^{2+} va interfera în mod însemnat, de asemenea, la determinarea ionilor Cd^{2+} sau Pb^{2+}.

2.3.4.1.2. Electrozi ion-selectivi cu membană solidă eterogenă

În afara electrozilor cu membrană cristalină (monocristal sau pastilă de sare insolubilă obţinută prin presare) sînt produşi în prezent şi electrozi cu aşa zise "membrane eterogene" solide. Membranele eterogene sînt obţinute prin dispersarea fină a sării insolubile, deci a materialului activ al membranei, într-o matrice inactivă cu scopul de a creşte stabilitatea mecanică şi fizică a membranei. Drept material inactiv se utilizează policlorura de vinil (PVC), polietilena, cauciucul siliconic (Pungor), etc.., inerte din punct de vedere chimic. Un număr de precipitate greu solubile au fost experimentate ca material activ. Cel mai bine funcţionează electrozii cu halogenuri de argint, pentru ionii: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- şi S^{2-}.

Electrodul elaborat de Ruzica şi colaboratorii este un model de utilitate generală (Selectrode, firma Radiometer) şi este construit dintr-o bară poroasă, cilindrică, preparată prin presare din profil hidrofibizat de teflon, fixat într-un tub de teflon. Contactul electric se reallizează cu ajutorul unei bare de oţel inoxidabil înşurubată în electrod. Electrodul se activează odată cu acoperirea suprafeţei expuse prin frecare cu substanţa activă. După îndepărtarea excesului, suprafaţa se polizează. Principalul avantaj constă în simplitate în realizarea şi în posibilitatea de a schimba funcţia prin îndepărtarea materialului activ anterior şi înlocuirea lui cu unul nou. Se pot obţine astfel

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

senzori pentru ionii: Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Na^+, X^-. Electrozii la care materialul activ solubil a fost un chelat metalic, de exemplu, dimetilglioximatul de nichel, nu au prezentat sensibilitate față de ionii metalici respectivi. Aceasta accentuează observația că materialul activ trebuie să aibă un caracter ionic, ceea ce îi determină o conductibilitate electrică și capacitate de schimb ionic rapid cu soluția.

Trebuie menționat că materialele utilizate drept suport inactiv în confecționarea acestor electrozi trebuie ca pe lîngă inactivitate chimică, să aibă anumite proprietăți ca : rezistență mecanică, stabilitate în timp și să permită pătrunderea ionilor prezenți în fazele apoase. Sarea insolubilă care constituie componenta activă trebuie să fie foarte fin dispersată în masa membranei astfel încît particulele sale să fie foarte fin dispersate în masa membranei, care practic este de natură superficială.

În tabelul 2.10 sînt prezentați principalii electrozi ion- selectivi cu

Tabelul 2.10 - Electrozi ion-selectivi cu membrană solidă

Electrozi i.s. cu membrană constantă omogenă	Electrozi i.s. cu membrană solidă eterogenă	Electrozi de sticlă
$F^-(LaF_3)$	$F^-(LaF_3,-CaF_2)$	H^+
$Cl^-(AgCl)$	$Cl^-(AgCl)$	Na^+
$Br^-(AgBr)$	$Br^-(AgBr)$	K^+
$I^-(AgI)$	$I^-(AgI)$	NH_4^+
$S^{2-}(Ag_2S)$	$S^{2-}(AgS)$	Ag^+
$Ag^+(Ag_2S)$	$Ag(Ag_2S,AgX)$	Li^+
$Cu^{2+}(Ag_2S+CuS)$	$SO^{2-}{}_4(BaSO_4)$	Ca^{2+}
$Pb^{2+}(Ag_2S+PbS)$	$PO^{3-}{}_4(BiPO_4)$	
$Cd^{2+}(Ag_2S+CdS)$		
$CN^-(Ag_2S+AgCN)$		
$SCN^-(Ag_2S+AgSCN)$		

membrană solidă, iar în tabelul 2.11 sînt prezentați cîțiva electrozi cu membrană solidă fabricați de firma Orion Research Incorporeated din SUA, alături de performanțele acestora, iar în tabelul 2.12 sînt prezentați electrozii cu membrană solidă furnizați de Institutul de Chimie din Cluj-Napoca.

2.3.4.1.3. Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă

Alături de electrozii cu membrnă solidă au fost realizați și electrozii cu membrană lichidă la care materialul ion sensibil este dizolvat într-un solvent organic nemiscibil cu apa, iar membrana se formează prin impregnarea (îmbibarea) cu acest lichid a unui material poros sau permeabil, formînd extremitatea sensibilă a electrodului. Interiorul electrodului se umple cu o soluție apoasă a ionului de determinat cu activitate constantă, în care se afundă electrodul de referință intern. În cazul acestor electrozi componentul electrodic funcționează ca schimbător de ioni lichid, precum și ca agent sechestrant neutru.

Primele studii, sub aspectul comportării electrochimice, au fost făcute pe așa-zisele membrane "ulei", care de fapt reprezintă solvenți organici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.11 - Electrozi cu membrană solidă produși de firma "Orion Research Incorporated", SUA

Electrodul	Domeniul de concentrații:în $mol.L^{-1}$ și ppm	Panta mV/decada de concentrație	Domeniul de temperatură	Domeniul de pH	Soluția standard Orion
F^-	sol.sat.-1.10^{-6}mol.L^{-1} sol.sat.-0,2ppm.	-56	0-80	0-11	
Cl^-	1.10^0-5.10^{-5}mol.L^{-1} 35,5-1,8ppm	-56	0-80	2-12	NaCl 0,1mol.L^{-1} NaCl ca Cl^-, 100ppm
Br^-	1.10^0-5.10^{-6}mol.L^{-1} 79,0-0,40ppm	-56	0-80	0-14	NaBr 0,1mol.L^{-1}
I^-	1.10^0-5.10^{-8}mol.L^{-1} 127-0,005ppm	-56	0-80	0-14	NaI 0,1mol.L^{-1}
CN^-	1.10^{-2}-1.10^{-6}mol.L^{-1} 260-0,21ppm	-58	0-80	3-14	
SCN^-	1.10^{-1}-5.10^{-6}mol.L^{-1} 58,1-0,20ppm	-57	0-80	2-12	
S^{2-}/Ag^+	Ag^+(1.10^0-10^{-7}mol.L^{-1};107,9-0,1ppm) S^{2-}(1.10^0-10^{-7}mol.L^{-1}; 32,1-0,03ppm)	+56 -28	0-80	0-13	
Na^+	sol.sat.-1.10^{-6}mol.L^{-1} sol.sat.-0,02ppm	+56	0-80		NaCl NaCl ca Na^+, 100ppm
Cu^{2+}	sol.sat.-1.10^{-8}mol.L^{-1} sol.sat.-0,00065ppm	+26	0-80	0-14	$Cu(NO_3)_2$ 0,1mol.L^{-1}
Cd^{2+}	1.10^{-1}-1.10^{-7}mol.L^{-1} 11,2-0,01ppm	+28	0-80	1-14	
Pb^{2+}	1.10^0-1.10^{-7}mol.L^{-1} 20,7-0,20ppm	+25	0-80	2-14	$Pb(ClO_4)_2$ 0,1mol.L^{-1}
K^+ (plastic)	1.10^0-1.10^{-6}mol.L^{-1} 39,00-0,40ppm	+56	0-50		KCl 0,1mol.L^{-1}
NO_3^- (plastic)	1.100-7.10^{-6}mol.L^{-1} 14.00-0,08ppm	-56	0-50	3-8	$NaNO_3$ 0,1mol.L^{-1}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.12 - Electrozi ion-selectivi produși de Institutul de Chimie Cluj-Napoca

Electrodul	Domeniul de concentrații: a) domeniu de funcționare b) domeniu de măsurare	Panta mV	Coeficient mediu de temperatură	Timp de răspuns la px=3,00	Interferenți
EMIS-501-Cl^-	a) 1.10^0-1.10^{-5}mol.L^{-1} b) 1.10^0-1.10^{-4}mol.L^{-1}	-56±3,5	0,3 ± 0,2	≈ 1 min.	S^{2-},I^-,CN^-,$S_2O_3^{2-}$ Br^-
EMIS-501-Br^-	a) 1.10^0-1.10^{-6}mol.L^{-1} b) 1.10^0-1.10^{-5}mol.L^{-1}	-56±3,5	0,6 ± 0,2	≈ 1 min.	S^{2-},I^-,CN^- $S_2O_3^{2-}$
EMIS-501-I^-	a) 1.10^0-5.10^{-7}mol.L^{-1} b) 1.10^0-1.10^{-5}mol.L^{-1}	$-59^{+9}_{-3,5}$	0,6 ± 0,2	≈ 1 min.	S^{2-},CN^-,$S_2O_3^{2-}$
EMIS-501-SCN^-	a) 1.10^0-5.10^{-8}mol.L^{-1} b) 1.10^0-1.10^{-4}mol.L^{-1}	$-59^{+9}_{-3,5}$	0,6 ± 0,3	≈ 1 min.	S^{2+},Br^-,I^-,CN^- $S_2O_3^{2-}$
EMIS-501-CN^-	a) 1.10^{-2}-1.10^{-6}mol.L^{-1} b) 1.10^{-2}-1.10^{-5}mol.L^{-1}	-56±3,5	0,7 ± 0,2	≈ 1 min.	S^{2-},I^-,$S_2O_3^{2-}$
EMIS-501-S^{2-}	a) 1.10^0-1.10^{-7}mol.L^{-1} b) 1.10^0-1.10^{-5}mol.L^{-1}	-28±2	-0,3 ± 0,1	≈ 1 min.	
EMIS-501-Ag^+	a) 1.10^0-1.10^{-7}mol.L^{-1} b) 1.10^0-1.10^{-5}mol.L^{-1}	-56±3,5	0,9 ± 0,3	≈ 1 min.	Hg^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nemiscibili cu apa şi care prezintă poziţii capabile de schimb. Pentru echilibrul de repartiţie de la interfaţa membrană "ulei"-soluţie s-a considerat că potenţialul de membrană este de natură exclusiv difuzională şi ca atare pentru acest echilibru este valabilă relaţia lui Nernst. În anumite situaţii membrana lichidă are proprietăţi de discriminare ionică din cauza unor interacţiuni energetice specifice cînd nu posedă poziţii capabile de schimb sau cînd un compus ionizabil este prezent în membrană ca impuritate sau ca un component principal. În asemenea condiţii s-a considerat că diferenţa de potenţial electric interfacial este predominantă în privinţa stabilirii potenţialului membranei, o influenţă avînd şi constanta dielectrică a solventului nemiscibil cu apa.

Teoria "unificată" a potenţialului de membrană pentru membranele lichide care a avut în vedere atît latura difuzională cît şi diferenţa de potenţial electric interfacial, a fost elaborată de către Conti şi Eisenman. generalizarea teoriei a fost făcută atît pentru membranele lichide din schimbători de ioni cît şi pentru membranele lichide cu agenţii neutrii de sechestrare.

Drept materiale active pentru realizarea electrozilor ion- selectivi cu membrană lichidă pot fi folosite:

a) combinaţii complexe ionice;

b) molecule neutre macrociclice;

a) Din grupa substanţelor ionizate pot fi amintiţi esterii organici ai acidului fosforic, care formează complecşi relativ stabili cu cationii metalelor alcalino-pămîntoase. Membrana realizată din sarea de calciu a acidului dodecilfosforic dizolvată în dioctilfenilfosfoniu este selectivă faţă de ionii de calciu în domeniul de concentraţii 1.10^{-1}-1.10^{-4}mol.L^{-1}. Dizolvînd acelaşi material în decanol, solvent mai puţin polar, selectivitatea electrodului descreşte, toţi ionii bivalenţi (Zn^{2+},Fe^{2+},Cu^{2+}, iar la concentraţii ridicate şi Sr^{2+}, Mg^{2+},Ba^{2+} şi Na^{+}) fiind indicaţi cu aceeaşi selectivitate. Acest electrod se utilizează adesea pentru determinarea durităţii apei.

Electrodul la care materialul activ este un complex metalic cu sarcină pozitivă, poate fi utilizat pentru determinarea anionilor. Astfel, electrodul cu $Fe(Phen)_3^{2+}$ este selectiv faţă de ClO_4^- şi NO_3^-.

Schimbătorii de ioni lichizi conţinînd ioni voluminoşi de tetraalichil-amoniu, NH_4^+, funcţionează de asemenea ca materiale sensibile pentru diferiţi anioni. În tabelul 2.13 sînt prezentate proprităţile unor electrozi cu membrană lichidă ce posedă drept component activ un complex ionic.

b) Trecerea unui ion din faza apoasă în faza organică poate avea loc nu numai pe bază de schimb ionic ci şi prin formarea unei combinaţii puţin disociate cu un contraion adecvat în faza organică. Fenomenul este analog cu extracţia. More şi Presman au descoperit că asemenea proprietăţi de a fixa ionii prezintă şi unele antibiotice naturale sau compuşi macrociclici tip "coroană" (polietericoroană) şi macrotetrolide (tetralactone). Aceste combinaţii posedînd un ciclu mare închis (macrociclu), în interior posedă un spaţiu suficient pentru captarea unor ioni pe care îi fixează prin interacţii dipol-dipol datorită prezenţei în moleculă a unor grupări polare ce conţin oxigen (de exemplu, polieterul diciclohexil (18) coroană -6. Cel mai semnificativ din această categorie este electrodul K^+ ion-selectiv, avînd ca material activ un antibiotic, valinomicina, dizolvată în difenileter. Acest electrod prezintă o selectivitate remarcabilă faţă de Na^+ ($k_{K^+/Na^+}=2.10^{-4}$)

În tabelul 2.14 sînt prezentate formulele structurale ale materialelor active din membranele lichide ale electrozilor ion-selectivi sensibili pentru o serie

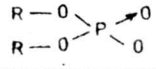
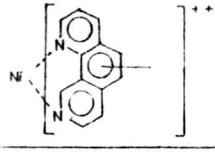
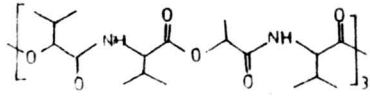
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ionul	Domeniul de concentrații mol.L^{-1}	Schimbătorul de ioni.	Solventul pentru schimbătorul de ioni.	Domeniul de pH.	Specii chimice interferente.
Ca^{2+}	$1 - 1.10^{-5}$	Dodecilfosfat de Ca	Dioctil fosfat	6 -10	Zn^{2+}; Pb^{2+}; Fe^{2+}; Cu^{2+}
NO_3^-	$1 - 1.10^{-5}$	Tridodecil hecadecil-amonium azotat	Octyl-2-nitrophenil ether	3 - 8	ClO_4^-; I^-; ClO_3^-; Br^-; HS^-; CN^-
ClO_4^-	$1 - 1.10^{-5}$	tris (substitued 1.10-Phenantroline) -Fe(II) perchlorate.	p-Nitrocymene	4 - 10	I^-; NO_3^-; Br^-
BF_4^-	$1 - 1.10^{-5}$	tris (substitued 1.10-Phenantroline) -Fe(II) tetrafluorobarate.	p-Nitrocymene.	2 - 12	NO_3^-
Cl^-	$1 - 1.10^{-5}$	Dimethyldioctril-amonium chloride.		3 - 10	ClO_4^-; I^-; NO_3^-; SO_4^{2-}; Br^-; HO^-; HCO_3^-; F-; acetat

Tabelul 2.13 - Proprietăți ale unor electrozi cu membrană lichidă

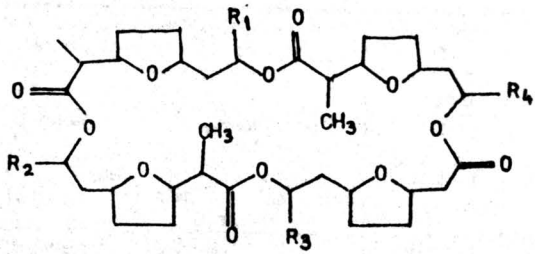
de ioni ca: K^+, NH^+, Rb^+,M^{2+}, Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, BF_4^-, etc, iar în figura 2.28 sînt prezentate comparativ schemele constructive ale unor tipuri de electrozi ion-selectivi cu membrană solidă sau lichidă. Spre deosebire de membranele

Tabelul 2.14 - Schimbători de ioni organici lichizi

Ionul	Tipuri de schimbători de ioni
Ca^{2+}	 ester organofosforic
NO_3^- BF_4^- ClO_4^-	
Cu^{2+} Pb^{2+}	$R-S-CH_2COO^-$ (carboxi-sulfură)
Cl^-	R_4N^+ (ionul de amoniu cuaternar
K^+	 în Valomicină

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

NH_4^+



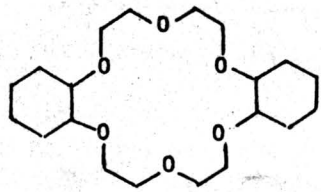
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH$ nonactina

$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$; $R_4 = C_2H_5$ monactina

$R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = C_2H_5$ dinactina

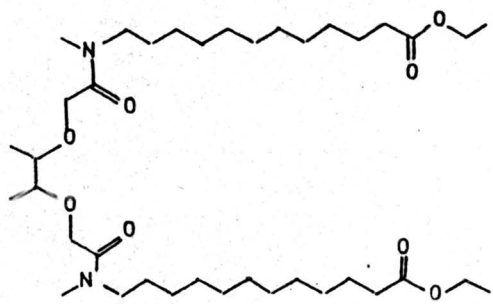
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_2H_5$ trinactina

NH^{4+}



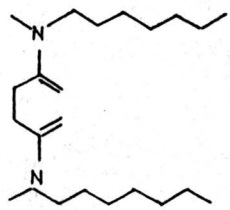
diciclohexil [1 B] coroană - 6

Ca^{2+}



Ionoforul ETH 1001

Mg^{2+}



Ionoforul ETH 1117

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

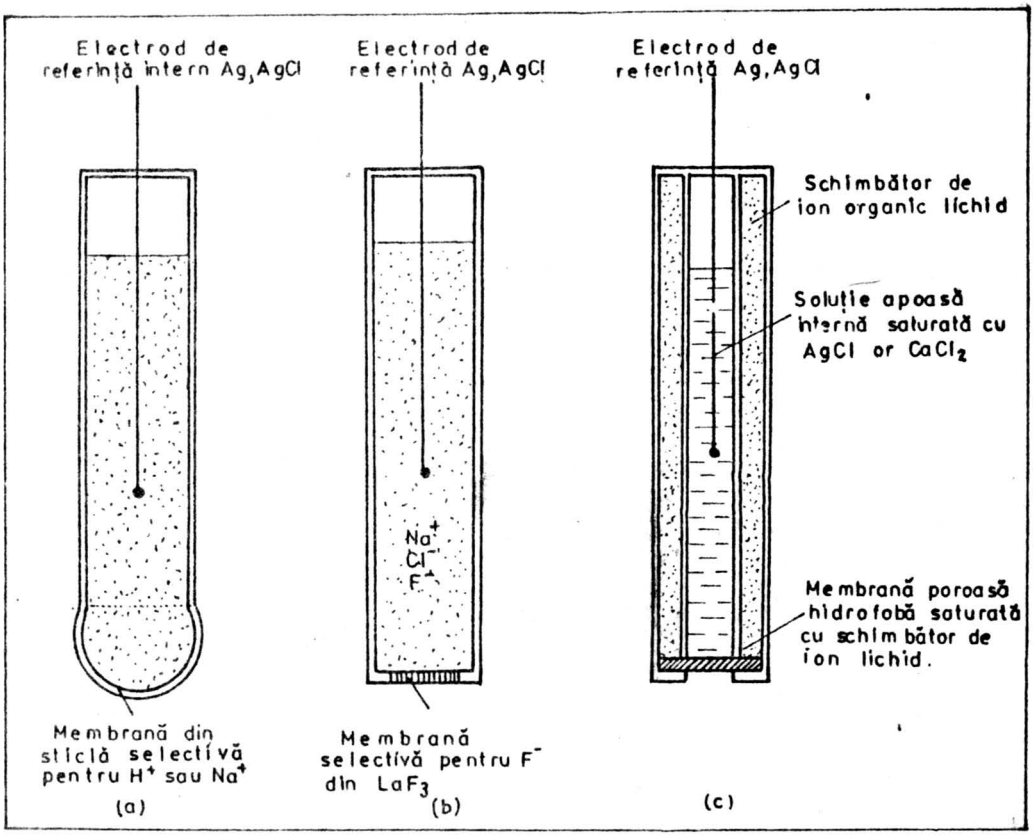


Figura 2.28 - Reprezentarea schematică a unor electrozi ion- selectivi cu membrană: de sticlă (a); solidă omogenă din LaF_3(b) și cu membrană lichidă (c)

solide, în membranele lichide grupările de care se fixează ionii nu sînt imobilizate, dispărînd astfel diferențele de mobilitate a ionilor în membrană. Astfel dispare un factor de mărire a selectivității, raportul de selectivitate depinzînd exclusiv de constanta echilibrului de schimb (de repartiție) pe interfață.

2.3.4.1.4. - Electrozi cu membrană de enzime

O importanță deosebită în cadrul senzorilor electrochimici în ultimii ani au căpătat-o electrozii enzimatici sau biosenzorii. Un biosenzor poate fi considerat ca fiind un material biologic activ aflat în contact cu un sistem traductor potrivit. Specificitatea biosenzorului depinde de proprietățile materialului biologic activ care convertește substratul spre a obține un semnal biochimic, care la rîndul său este convertit de un traductor potrivit într-un semnal electric, așa cum se prezintă schematic în figura 2.29.

Materialul biologic activ poate fi o enzimă, un sistem de enzime, anticorpi-antigeni, celule sau combinații ale acestora, care recunoaște și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

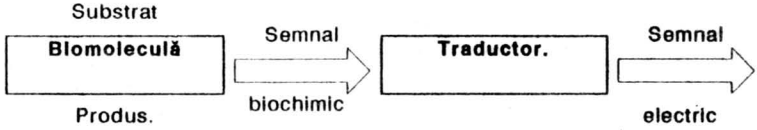


Figura 2.29 - Reprezentarea schematică a unui biosenzor

reacţionează specific cu analitul. Proprietăţile enzimelor, într-un mare număr de reacţii pe care le catalizează, prin specificitatea lor asigură valoare deosebită bioanalizei. Tehnica enzimelor imobilizate are şi va avea în viitor utilizări crescute; o enzimă imobilizată poate fi neutilizată, ea este mai stabilă decît enzima liberă şi nu contaminează soluţia analitului.

Într-un biosenzor semnalul biochimic furnizat de materialul biologic acticv este transmis la traductor prin generarea unui semnal electric (figura 2.29). Performanţele unui biosenzor sînt într-o mare măsură dependente de traductor; acest element trebuie să posede anumite calităţi: el trebuie să fie specific pentru semnalul generat, să aibă un răspuns rapid şi reproductibilitate în timp, să fie posibil de folosit spre miniaturizare şi să genereze un semnal de bază stabil.

În scopul punerii la punct a biosenzorilor, a fost utilizată o arie largă de diferiţi senzori fizici şi chimici. Un mare număr de biosenzori se bazează pe devize ampermetrice asemenea electrodului Clarck pentru oxigenul rezultat în reacţiile consumatoare sau producătoare nu numai de oxigen, dar şi de apă oxigenată, NaOH sau molecule mediatoare. Electrozii ion-selectivi sînt utilizaţi ca traducători atît pentru pH, pentru ionii NH_4^+, I^-, SO_4^{2-}, S_2^-, CN^- cît şi electrozii de gaz pentru NH_3 şi CO_2. Un interes special în acest sens au căpătat tranzistorii cu efect de cîmp ion-selectivi (ISFET) pentru măsurări de pH.

Sistemele biosenzor pot diferi de la o simplă membrană pe care este fixată o enzimă, care înfăşoară un electrod utilizat în măsurările de pH, pînă la un mare număr de instrumente analitice. În acest sens pot fi distribuite două configuraţii mai importante: electrodul din probe de enzime, denumit în mod obişnuit bioprobă, şi sistemele de analiză în curgere directă.

Bioproba sau electrodul din probă de enzimă este un dispozitiv simplu destinat pentru măsurări directe în soluţie. El constă dintr-o membrană (o matrice dintr-un polimer) pe care se află fixată enzima, dar cu membrana astfel obţinută se acoperă un traductor potrivit (de exemplu, un electrod ion-sensibil corespunzător) (figura 2.30)

Aceşti biosenzori sînt simpli şi uşor de realizat.

Principiul unui sistem bioanalitic bazat pe tehnica curgerii directe este prezentat în figura 2.31. Tamponul curge direct printr-o coloană de reacţie conţinînd o enzimă imobilizată şi deci prin traductor

Probele sînt injectate cu prioritate în coloana de reacţie. Sistemele în curgere directă sînt mai complicate decît bioprobele deoarece sistemul conţine o pompă, un injector de probe, un reactor de enzime şi un traductor potrivit. În plus, aceste sisteme nu pot fi utilizate pentru măsurări directe. Sistemele cu curgere directă prezintă de asemenea unele caracteristici valoroase în bioanaliză: condiţiile de reacţie în coloane de enzime pot fi alese astfel încît enzima să opereze în condiţii optime în ceea ce priveşte pH-ul sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

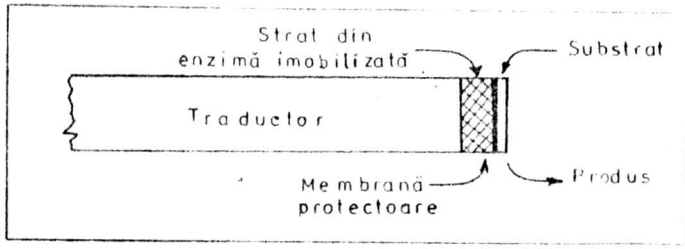


Figura 2.30 - Reprezentarea schematică a unei bioprobe conținînd o enzimă imobilizată montată pe suprafața unui traductor.

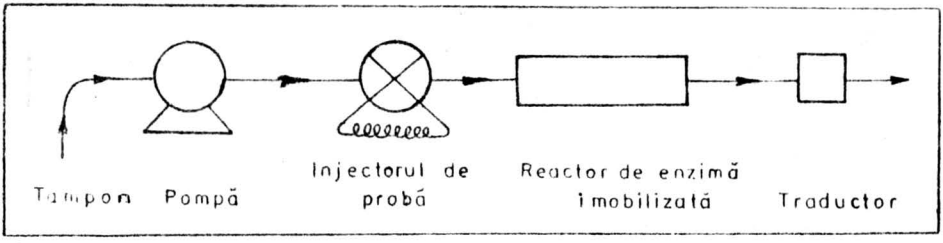


Figura 2.31 - Principiul unui sistem cu curgere directă cu un reactor de enzime

temperatura. De asemenea, coloana de reacție, dacă este destul de largă, poate conține o capacitate largă a activității enzimei.

Electrozi cu membrană de enzime (electrozi enzimatici). În anul 1962, Clarck și Lyons au descris realizarea primului electrod enzimatic sau bioproba. El consta dintr-o membrană pe care se afla imobilizată glucozoxidoza (GOD), înfășurată în jurul unui electrod pentru oxigen tip Clarck. Electrodul pentru oxigen este un dispozitiv amperometric care măsoară intensitatea curentului ce traversează celula, atunci cînd cei între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial dată. Enzima GOD catalizează reacția:

$$\text{Glucoză} + O_2 \longrightarrow \text{Glucoză - } \delta \text{ - lactonă} + H_2O_2 \qquad \textbf{(2.233)}$$

Astfel pe baza oxigenului consumat la un potențial cu 0,600V mai pozitiv decît cel al electrodului de calomel saturat sau pe baza cantității de apă oxigenată produsă la un potențial cu 0,600V mai pozitiv, cantitatea de glucoză din soluție poate fi determinată. Dispozitivele amperometrice pot fi utilizate de asemenea pentru determinarea altor compuși electroactivi, asemenea coenzimelor $NAD(P)^+/NAD(P)H$. În tabelul 2.15 sînt enumerați o serie de electrozi enzimatici amperometrici, pentru care au fost raportate limite de detecție mai mici decît 0,05mM.

Dispozitivele potențiometrice măsoară modificarea potențialului pe suprafața unei membrane ion-selective sau la suprafața unui electrod. Cel mai cunoscut dispozitiv de acest fel este cel care folosește electrodul de sticlă indicator al ionilor H^+, unde potențialul electrodului, ε, urmează ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^p + RT/zF \cdot \ln a_i, \qquad \textbf{(2.234)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.15 - Electrozi enzimatici de tip amperometric

Substratul	Enzima	Electrodul
Alcool	Alcool-oxidază	Pt (O_2)
Colesterol	Colesterol-oxidază	Pt (O_2)
Colesterol	Colesterol-oxidază	Pt (H_2O_2)
Creatinină	Creatininază-sarcosin-oxidază	Pt (H_2O_2)
Etanol	AOH	Pt (NADH)
Galactoză	Galactaz-oxidază	Pt (H_2O_2)
Glucoză	GOD	Pt (O_2)
Glucoză	GOD	Pt (H_2O_2)
Lactat	α DH	Pt (NADH)
α - aminoacid	α - oxidază	Pt (O_2)
α - aminoacid	α - oxidază	Pt (H_2O_2)
Malat	MOH	Pt (NADH)
Peroxid	Catalază	Pt (O_2)
Acid uric	Uricază	Pt (O_2)

ADH=alcool-dehidrogenază
GOD=glucoză-oxidază
αDH=Lactol-de hidrogenază
MDH=Malat-de hidrogenază

unde: ε^o este o constantă a sistemului (potențialul standard), iar a_i este activitatea ionului măsurat. Pentru realizarea electrozilor enzimatici de tip potențiometric, pe lîngă electrozi de pH, au fost aplicați cu succes și electrozii NH_4^+, CN^-, I^-, $NH_{3(g)}$, și $CO_{2(g)}$. Enzimele pot fi imobilizate direct pe suprafața electrodului ion-selectiv covalent sau prin adsorbție, sau o enzimă legată de membrană este aplicată pe suprafața electrodului.

Așa cum s-a arătat mai sus, electrozii enzimatici prezintă o serie de avantaje unice rezultate din combinarea reacțiilor enzimatice cu selectivitatea electrozilor ion-selectivi. Funcționarea lor practică este însă afectată de o serie de fenomene negative cum ar fi: descreșterea activității enzimatice în timp, sensibilitatea răspunsului față de viteza de agitare, interferența unor specii de probă, precum și izolarea, purificarea și fixarea (imobilizarea) enzimelor, care sînt operații dificile.

Cele mai des utilizate enzime sînt oxidazele (tabelele 2.15 și 2.16), care în cadrul unei reacții de tipul:

$$S + O_2 \xrightarrow{\text{oxidază}} P + H_2O_2 \qquad (2.235)$$

generează H_2O_2. Cantitatea de substrat (S) transformată în produs (P) poate fi determinată fie prin intermediul oxigenului consumat, fie prin H_2O_2 formată. Apa oxigenată se determină prin oxidarea sau prin descompunerea catalitică (enzimatică) în O_2. Oxigenul astfel format se determină utilizînd senzori amperometrici pentru oxigen. Pentru descompunerea catalitică a H_2O_2 formată, pe lîngă enzime, mai recent se utilizează și catalizatori anorganici. Pe această cale au fost caracterizate peste 40 de enzime (oxidaze).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă produsul unei reacţii enzimatice nu este detectabil cu senzori, atunci se recurge la reacţii suplimentare, enzimatice eventual, în scopul obţinerii unei specii detectabile cu senzori. Astfel, de exemplu, la determinarea colesterinei totale din serul sanguin se face apel la două reacţii enzimatice, conform următoarei scheme:

$$\text{Esteri ai colesterinei} + H_2O \xrightarrow[\text{hidroliză}]{\text{colesterol ester}} \text{colesterol} + \text{acizi graşi} \qquad (2.236)$$

$$\text{Colesterină} + O_2 \xrightarrow[\text{oxidază}]{\text{colesterol}} \text{Colest-4-en-3-on} + H_2O \qquad (2.237)$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{MO(IV)} I_2 + H_2O \qquad (2.238)$$

Descreşterea concentraţiei ionilor I^- este sesizată de către un electrod I^- - ion-selectiv. În mod analog se determină glucoza folosind glucoz-oxidaza sau peroxidaza. Electrodul pentru glucoză constă dintr-un suport metalic acoperit cu un film subţire de glucoz-oxidază imobilizat şi fixat cu celofan. Electrodul sesizează amperometric H_2O_2 eliberată în cursul reacţiei:

$$\text{glucoză} + O_2 \xrightarrow[\text{oxidază}]{\text{glucoză}} \text{acid gluconic} + H_2O_2 \qquad (2.239)$$

Un domeniu important de utilizare al electrozilor enzimatici îl constituie determinarea aminoacizilor şi a inhibitonilor de enzime.

O nouă cale mai recentă de a elabora senzori bioselectivi (electrozi microbieni) este fixarea pe suprafaţa membranei din celule de bacterii intacte (cu setul de enzime) în loc de enzime izolate. Acest procedeu oferă o serie de avantaje economice şi analitice faţă de electrozii enzimatici convenţionali, şi

Tabelul 2.16 - Electrozi enzimatici de tip potenţiometric

Substratul	Enzima	Electrodul
Acetilcolina	Acetilcolinesterază	pH
Adenozina	Adenozin-deaminază	$NH_3(g)$
α - aminoacizi	α - aminoacid-oxidază	NH_4^+
α - asparginā	Asparginază	NH_4^+
α - fenil-alanină	α - fenil-amonialiază	NH_4^+
α - fenil-alanină	α - fenil-amonialiază	$NH_3(g)$
Creatinină	Creatin-iminohidrolază	$NH_3(g)$
Glucoză	GOD	I^-
Penicilină	β - lactamază	pH
Uree	Urează	pH
Uree	Urează	$CO_2(g)$
Uree	Urează	$NH_3(g)$
Acid uric	Uricază	$CO_2(g)$
Penicilină	β - lactamază	ISFET
Glucoză	GOD	ISFET

anume:

– durată de funcţionare mărită electrodului;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- posibilităţi de regenerare;
- eliminarea proceselor foarte complicate de izolare şi purificare a enzimei.

Utilizarea bacteriilor prezintă avantaje deosebite atunci cînd se pune problema utilizării mai multor sisteme enzimatice. Krobs şi colaboratorii au elaborat un senzor-membrană cu bacterii pentru determinarea ionului NO_3^-.

Electrozi enzimatici au aplicaţii analitice deosebite, în special în analizele biochimice

2.3.4.2. - Electrozi gaz-sensibili

Electrozi gaz-sensibili fac parte, alături de electrozii enzimatici, din categoria electrozilor ion-selectivi sensibilizaţi (terminologie preconizată de IUPAC), şi sînt consideraţi ca fiind sisteme complexe formate dintr-un electrod inidcator ion-selectiv şi un electrod de referinţă şi se caracterizează prin faptul că între probă şi suprafaţa ion- sensibilă se intercalează o etapă de separare sau o reacţie chimică care generează specia sesizată de senzor.

Electrozii gaz-sensibili pe bază de senzori ion-selectivi funcţionează pe baza următorului principiu: între gazul de determinat şi soluţia unui electrolit adecvat ales se stabileşte un echilibru chimic cu formarea unui anumit ion, a cărui concentraţie se determină cu ajutorul unui senzor ion-selectiv. Cel mai adesea, în urma acestor echilibre se formează protoni sau HO^-, în urma stabilirii unui echilibru protolitic între apă şi gazul respectiv, ca de exemplu:

$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H^++HCO_3^- \quad \text{cu } K_a=(a_{H^+}.a_{HCO_3^-})/a_{CO_2} \qquad (2.240)$$

$$SO_2+H_2O \rightleftharpoons H^++HSO_3^- \quad \text{cu } K_a=(a_{H^+}.a_{HSO_3^-})/a_{SO_2} \qquad (2.241)$$

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons HO^-+NH_4^+ \quad \text{cu } K_b=(a_{HO^-}.a_{NH_4^+})/a_{NH_3} \qquad (2.242)$$

Din expresiile constantelor de echilibru, se pot exprima activităţile a_{H^+}, respectiv a_{HO^-}. Astfel, din constanta echilibrului (2.240) rezultă:

$$a_{H^+}=K_a.a_{CO_2}/a_{HCO_3^-} \qquad (2.243)$$

din constanta echilibrului (2.241)

$$a_{H^+}=K_a.a_{CO_2}/a_{CSO_3^-} \qquad (2.245)$$

iar din constanta echilibrului (2.242):

$$a_{HO^-}=K_b.a_{NH_3}/a_{NH_4^+} \qquad (2.246)$$

Din relaţiile (2.240)-(2.242) rezultă că menţinînd la o valoare constantă activităţile de la numitor (soluţii 0,1-0,01 mol.L^{-1} de $NaHCO_3$, $K_2S_2O_5$, NH_4Cl, .. etc) poate fi determinată activitatea ionilor de hidrogen, respectiv cea a ionului HO^-. Activitatea ionilor H^+ se determină cu un electrod H^+ ion-sensibil (electrod de sticlă). Astfel, de exemplu, tensiunea unei sonde de amoniac va fi descrisă de expresia:

$$\varepsilon=\text{const.}-(2{,}303RT/F).\lg p_{NH_3} \qquad (2.247)$$

unde p_{NH_3} este presiunea parţială a amoniacului în filmul de electrolit, respectiv în probă (la echilibru fiind egală) conform legii lui Henry:

$$p_{NH_3}=K.[NH_3] \qquad (2.248)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi tensiunea sondei se poate corela cu concentraţia amoniacului printr-o ecuaţie de tip Nernst:

$$\varepsilon = \text{const.} - (2{,}303RT/F).\lg [NH_3] \qquad (2.249)$$

Au fost elaborate două tipuri de senzori gaz-sensibili: cu membrană şi fără membrană. Cel cu membrană se prepară dintr-un electrod de sticlă, cu sticlă sensibilă plană sau uşor convexă. Sticla sensibilă se acoperă cu o membrană din polietilenă sau teflon, astfel încît între sticlă şi membrană să existe un strat subţire (1μ m) de electrolit, care în conformitate cu echilibrele (2.240)-(2.242), conţine ioni de HCO_3^-, HSO_3^- sau NH_4^+ în concentraţie destul de mare. În acest electrolit se imersează şi electrodul de referinţă (figura 2.32). Sonda astfel pregătită se cufundă în probă, gazul din probă trece prin membrană pînă cînd presiunea parţială a gazului se egalează în ambele părţi ale membranei. Această presiune de echilibru determină un pH caracteristic în filmul de electrolit, care se determină cu ajutorul electrodului de sticlă.

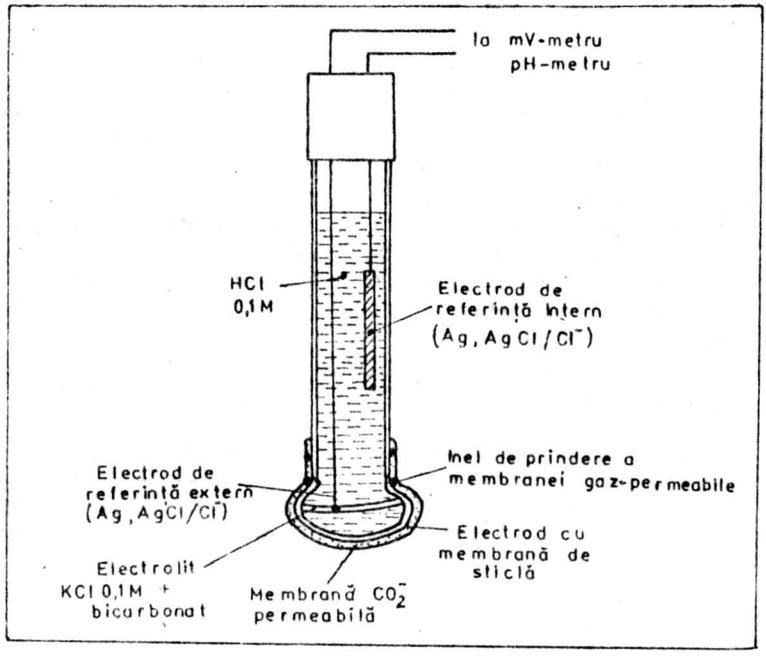


Figura 2.32 - Reprezentarea schematică a unui electrod CO_2 gaz- sensibil

În electrozii gaz-sensibili fără membrană, membrana este înlocuită cu un strat subţire de aer (breşă sau trapă de aer, air-gap), filmul subţire de electrolit aflîndu-se pe suprafaţa electrodului de sticlă (umectat). Sonda se fixează într-un mic recipient care conţine proba. Gazul de determinat difuzează în filmul de electrolit prin breşa de aer. Filmul de electrolit se aplică de fiecare dată cu ajutorul unui burete. Pentru o aderenţă mai bună, soluţia de electrolit

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conţine şi un agent de umectare. Limita superioară de concentraţie de gaz care se poate determina pe această cale este determinată de valabilitatea condiţiei ca în filmul de electrolit a_{HCO3^-}, a_{HSO3^-}, a_{NH^+},... să rămînă constantă.

Abaterea de la comportarea nernstiană în domeniul concentraţiilor mici variază de la o sondă la alta şi are mai multe cauze, ca: prezenţa impurităţilor, interacţiunea cu electrolitul intern.

În prezent se utilizează senzori gaz-sensibil pentru următoarele gaze: CO_2, NH_3, SO_2, Cl_2, $NO_x(NO+NO_3)$, H_2S, iar pe bază de senzori Ag^+ - ion-selectivi se pot determina:HCN, HF, NH_3, Cl_2.

Cel mai răspîndit electrod de acest fel este sonda pentru amoniac, care se utilizează pentru determinarea amoniacului - în ape, sînge, respectiv în probe după dezagregare Kjeldhal.

2.3.4.3. - Electrozi fir acoperit

Dacă materialul de membrană este fixat pe un fir din platină, se obţine un nou tip de electrod, mai simplu, fără electrod de referinţă intern. Deşi teoria prevede că într-un asemenea sistem nu se stabileşte un regim de echilibru termodinamic între membrană şi suportul solid, acest tip de senzor se prepară uşor, şi în unele cazuri funcţionează satisfăcător. La preparare, de obicei se cufundă un fir din platină în soluţia schimbătorului de ioni lichid şi PVC în tetrahidrofuran şi se lasă ca solventul să se evapore. Membrana astfel formată se condiţionează prin cufundare în soluţia ionului de determinat sau cercetat (aproximativ 24 ore). Primul senzor cu fir acoperit a fost un electrod ion selectiv pentru calciu (Ca^{2+}) preparat dintr-un schimbător de ioni lichid şi PVC dizolvat în ciclohexanonă.

Drept schimbători de ioni se utilizează aceleaşi substanţe lichide care s-au dovedit eficace şi la construirea de senzori cu membrană lichidă. Astfel, pentru senzori fir acoperit, sensibili pentru Ca^{2+}, se utilizează esteri ai acidului fosforic; pentru K^+ tetrofenilborat sau valinomicină; pentru anioni, săruri cuaternare de amoniu. Răspunsul unui astfel de electrod este nernstian sau cvasinernstian. Un fir din platină acoperit cu o soluţie de PVC şi sarea de amoniu cuaternar a ionului $FeCl_4^-$ are un răspuns nernstian faţă de ionii de Fe^{3+} în domeniul de concentraţii 1.10^{-1}-1.10^{-4} mol.L^{-1}.

Ulterior s-a încercat cu succes realizarea unor electrozi de acest fel în care firele de platină au fost înlocuite cu bare din grafit sau fire de argint sau cupru. Recent au fost preparaţi senzori ion-selectivi prin acoperirea unui electrod de sticlă pH sau pM - sensibil cu membrană, obţinîndu-se astfel electrozi de sticlă acoperiţi (coated glass) selectivi pentru ionii: Na^+, K^+, NH_4^+ şi Ca^{2+}. Sensibilitatea electrozilor de tipul fir acoperit este aceeaşi ca şi a celor din celelalte categorii, observînd uneori chiar o selectivitate mai mare (vezi tabelele 2.17 şi 2.18).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 2.17 - Caracteristicile de răspuns ale unor electrozi de tipul fir-acoperit anion-selectivi

Electrodul	Panta mV/decada de concentrație.	Domeniul de concentrații cu răspuns liniar mol.L^{-1}	Domeniul de concentrații utilizabil mol.L^{-1}
Perclorat	58	1.10^{-1}-1.10^{-4}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Clorură	55	1.10^{-1}-1.10-3	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Bromură	59	1.10^{-1}-1.10^{-4}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Iodură	60	1.10^{-1}-1.10^{-3}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Tiocianat	59	1.10^{-1}-1.10^{-4}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Oxalat	28	1.10^{-1}-1.10^{-3}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Acetat	50	1.10^{-1}-1.10^{-3}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Benzoat	53	1.10^{-1}-1.10^{-3}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Sulfat	28	1.10^{-1}-1.10^{-3}	1.10^{-1}-1.10^{-4}
Salicilat	53	1.10^{-1}-$1.10^{-2,6}$	1.10^{-1}-1.10^{-3}
Fenilalanină	54	1.10^{-1}-$1.10^{-2,6}$	1.10^{-1}-1.10^{-3}
Leucină	52	1.10^{-1}-$1.10^{-2,6}$	1.10^{-1}-1.10^{-3}

Tabelul 2.18 Coeficienții de selectivitate pentru diferiți cationi ($K^{pot}_{A,B}$)

Cationul	Electrod cu membrană lichidă tip Orion	Electrod cu fir acoperit tip Cottrel și Freiser	Electrod cu fir acoperit tip Honjo
Ni^{2+}	0,026	0,0039	0,0032
Cu^{2+}	0,240	0,1500	0,0012
Mg^{2+}	0,033	0,0140	0,0020
Ba^{2+}	0,016	0,0036	0,0020
Sr^{2+}	0,029	0,0210	0,0020
Pb^{2+}	0,230	1,8600	0,1140
Zn^{2+}	1,440	32,0000	0,9130

2.3.4.4. Tranzistori cu efect de cîmp ion-selectivi

Aria senzorilor electrochimici a fost lărgită la începutul anilor '70, prin apariția tranzistorilor cu efect de cîmp sensibili chimic. Astfel, primul tranzistor cu efect de cîmp ion- selectiv a fost realizat de către Bergveld, care a îndepărtat filmul de metal (poarta) unui tranzistor au efect de cîmp (Field Effect Transistor, FET), lăsînd liber oxidul metalic, semiconductor (MOS, MOSFET). Acest strat a fost expus acțiunii soluției de cercetat. Dispozitivul astfel realizat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

s-a dovedit sensibil față de ionii de Na^+. Ulterior Moss, Janata și Johnson au aplicat în locul metalului îndepărtat o membrană ion- selectivă, PVC imbibată cu valinomicină. Au obținut astfel un senzor K^+ - ion-selectiv. Asemenea dispozitive au fost denumite tranzistori cu efect de cîmp ion-selectivi (Ion Selective Field Effect Tranzistor, ISFET) și ele rezultă din integrarea a două tehnologii, cea a electrozilor ion-selectivi cu microelectronica. Referitor la teoria, stabilitatea, selectivitatea precum și posibilitățile de utilizare, acestea formează subiectul unor cercetări teoretice și în prezent.

Reprezentarea schematică este prezentată în figura 2.33 și modul

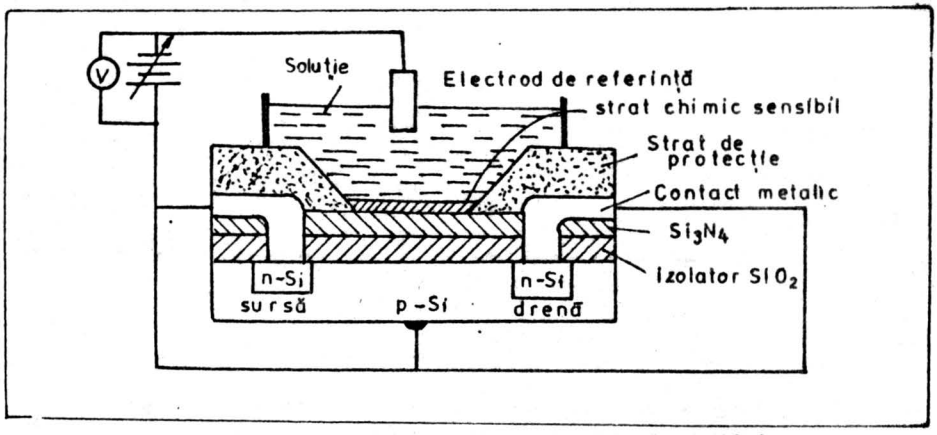


Figura 2.33 - Reprezentarea schematică a unei celule electrochimice cu un tranzistor cu efect de cîmp ion-selectiv

de funcționare al unui asemenea senzor electrochimic este următorul: potențialul membranei apărut în urma schimbului de ioni influențează potențialul stratului izolator (SiO_2, Si_2N_4) al porții, și prin aceasta curentul care curge prin canal între sursă și drenaj. Acest curent s-a dovedit a fi proporțional cu logaritmul activității ionului de determinat.

Senzorii electrochimici de tip ISFET trebuie considerați drept membrană din cauza existenței a două interfețe. Din cauza rezistenței mari a straturilor izolatoare cuplajul elementelor se realizează capacitiv, față de cuplajul rezistiv existent la restul senzorilor. Deși în prezent senzorii ISFET încă nu funcționează cu performanțele altor senzori ion-selectivi, aceștia prezintă un domeniu nou foarte promițător datorită următoarelor calități: sensibilitate foarte mare; timp de răspuns foarte scurt (5-500 milisecunde); posibilități deosebite de miniaturizare; robustețe; rezistență chimică și mecanică, consum de energie și de materiale foarte redus necesitînd o instrumentație foarte simplă.

Asemănător tranzistorilor și circuitelor imprimate, vor putea fi produși în serii foarte mari (milioane de bucăți) cu un preț de cost foarte scăzut. Se prevede că în perspectivă, acest tip de senzori ar putea înlocui senzorii ion-selectivi cu membrană utilizați în prezent. În acest sens se poate arăta că Bos și colaboratorii au folosit un ISFET pH-sensibil drept electrod indicator în titrările potențiometrice acido-bazice și au obținut viteze de titrare de aproximativ 5 ori mai mari decît în cazul electrozilor de sticlă.

Tranzistorii cu efect de cîmp ion-selectivi sînt reprezentanți ai unei familii mai mari de senzori numiți **senzori chimici integrați**. Aspectul comun îl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

constituie îmbinarea tehnologiei filmelor subţiri cu microelectronica, senzorii rezultaţi făcînd parte (sînt integraţi) şi din circuitul electronic de prelucrare şi de transmitere a semnalului. Senzorii chimici integraţi utilizează în funcţionarea lor efectul unei reacţii chimice ce are loc între mediul exterior şi a suprafeţei activă a unui tranzistor. Acestui grup îi aparţin şi senzorii MOSFET pentru gaze. Astfel, Landstrom şi colaboratorii au elaborat un MOSFET pentru hidrogen utilizînd un film subţire de paladiu pînă la interfaţa metal-oxid metalic prin crearea unui strat dipol pe această interfaţă, lucru care conduce la schimbarea tensiunii de prag. Sensorul a prezentat sensibilitate şi faţă de H_2S şi NH_3.

Laroy şi colaboratorii au demonstrat că conductibilitatea ionică a filmelor de LaF_3 creşte dacă în contact cu gaze ca O_2, CO_2, SO_2, NO_2. Pe baza acestei comportări autorii au construit un senzor integrat pentru gazele amintite (GASFET). Groset şi colaboratorii au elaborat un senzor de oxigen pe baza unui film subţire de oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de calciu. Acest senzor funcţionează la temperatură mult mai joasă decît senzorul din acelaşi material dar într-un strat mai gros.

A fost elaborată o serie de **senzori de umiditate** pe acelaşi principiu: modificarea impedanţei electrice (rezistenţa, capacitatea sau ambele) în funcţie de umiditatea mediului ambiant. Mecanismul intim al funcţionării acestui senzor a fost discutat de către Fleming şi datele experimentale au permis să se considere că funcţionarea acestui tip de senzor (filme subţiri de diferiţi oxizi metalici neconductoare, dopate sau nedopate cu săruri alcaline) se bazează pe variaţia rezistenţei superficiale. Pe un strat de apă chemisorbit se absorb în mod reversibil alte molecule de apă care ionizează: $2H_2O <=> H_3O^+ + HO^-$, asigurînd o conductibilitate superficială. Ionizarea puternică a moleculelor de apă adsorbite (10^{-2}moli faţă 10^{-7} moli în apă obişnuită) se datorează cîmpului electric local intens creat de moleculele polare ale apei chemisorbite. Densitatea de sarcină superficială astfel apărută determină o conductivitate superficială semnificativă. Oxizii dopaţi cu săruri sînt mai sensibili la umiditate. Se presupune că aceasta se datoreşte chemisorbţiei mărite a apei pe porţiunea de suprafaţă ocupată de cationi. Stabilitatea în timp a acestor senzori este redusă datorită unor fenomene de îmbătrînire.

În ultimii ani tranzistorii au efect de cîmp ion-selectivi s-au bucurat de un interes deosebit în dezvoltarea electrozilor enzimatici şi al senzorilor pentru gaze, în special pentru oxigen.

PROBLEME

1. Potenţialul unui electrod calciu-ion-selectiv imersat într-o soluţie cu concentraţia de 2.10^{-3}mol.L^{-1} este +0,0147V faţă de un electrod de referinţă potrivit ales. Dacă potenţialul acestui electrod într-o soluţie cu concentraţia necunoscută în Ca^{2+} este +0,0267V, să se calculeze concentraţia Ca^{2+} în soluţia de concentraţie necunoscută. Ambele soluţii au aceeaşi tărie ionică şi se consideră că se lucrează în situaţia în care concentraţia este egală cu activitatea.

Rezolvare:

$$\varepsilon_{cel1} = \varepsilon^{011} + \frac{RT}{2F} \ln [Ca^{2+}] = \varepsilon^{011} + 0{,}029 lg\ [Ca^{2+}]_1$$

$$\varepsilon_{cel2} = \varepsilon^{011} + 0{,}029 lg\ [Ca^{2+}]_x$$

$$\varepsilon_{cel1} - \varepsilon_{cel2} = 0{,}029 lg\ [Ca^{2+}]_1 - 0{,}029 lg\ [Ca^{2+}]_x$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$0,0147-0,0267=0,029\lg.2.10^{-3}-0,029\lg\,[Ca^{2+}]_x$$

$$\lg\,[Ca^{2+}]_x=-2,3708$$

$$[Ca^{2+}]_x=4,25.10^{-3}\,mol.L^{-1}$$

2. Dacă ε_{AB} este potenţialul electrodului ion-selectiv A într-o soluţie care conţine ionii A şi B, şi ε_A este potenţialul electrodului care conţine numai ionul A, să se arate că:

$$k_{A,B}^{pot}=\frac{a_A\,10^{\frac{(\varepsilon_{A,B}-\varepsilon)z_A F}{RT}}-a_A^1}{a_B^{z_A/z_B}}$$

unde a'$_A$ şi a_B sînt activităţile ionilor A şi B, şi a'A este activitatea ionului A în soluţia ce conţine ionul A

Rezolvare:

$$\varepsilon_{A,B}=\varepsilon^{01}+\frac{RT}{z_A F}\,lg\,(a_A^1+k_{A/B}\,a_B^{z_A/z_B}) \qquad (1)$$

şi

$$\varepsilon_A=\varepsilon^{01}+\frac{RT}{z_A F}\,lg\,a_A \qquad (2)$$

scăzînd ecuaţia (2) din ecuaţia (1), rezultă:

$$\varepsilon_{A,B}-\varepsilon^A=\frac{RT}{z_A F}\,lg\,(a_A^1+k_{A/B}\,a_B^{z/z'})-lg\,a_A$$

$$\varepsilon_{A,B}-\varepsilon^A=\frac{RT'}{z_A F}\,lg\left(\frac{a_A^1+k_{A/B}\,a_B^{z_A/z_B}}{a_A}\right)$$

$$10^{\frac{(\varepsilon_{A,B}-\varepsilon_A)z_A F}{RT}}=\frac{a_A^1+k_{A/B}\,a_B^{z_A/z_B}}{a_A}$$

din care se obţine:

$$k_{A,B}=\frac{a_A\,10^{\frac{(\varepsilon_{A,B}-\varepsilon_A)z' F}{RT}}-a_A^1}{a_B^{z_A/z_B}}$$

3. Dacă $\Delta\varepsilon$ este eroarea absolută de măsurare a potenţialului în mV, C este concentraţia de măsurat a unui ion i şi z_i este sarcina sa (cu semnul algebric), să se arate că eroarea relativă la temperatura camerei este dată de expresia:

$$\text{eroare}\%=\left(\frac{\Delta C_i}{C_i}\right).100\approx 4z_i\Delta\varepsilon$$

Rezolvare:

Dacă ε este valoarea reală a potenţialului electrodului care corespunde concentraţiei C_i, atunci

$$\varepsilon=\varepsilon^{01}+\frac{RT}{z_i F}\,\ln C_i \qquad (1)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Datorită erorii absolute $\Delta\varepsilon$, valoarea măsurată a potențialului este $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, și corespunde concentrației $C_i + \Delta C_i$ și deci:

$$\varepsilon + \Delta\varepsilon, = \varepsilon^{0i} + \frac{RT}{z_i F} \ln (C_i + \Delta C_i) \quad (2)$$

Scăzînd ecuația (1) din ecuația (2), rezultă:

$$\varepsilon + \Delta\varepsilon, - \varepsilon = \varepsilon^{0i} + \frac{RT}{z_i F} \ln (C_i + \Delta C_i) - \varepsilon^{0i} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{C_i + \Delta C_i}{C_i} \right) \quad (3)$$

sau

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{z_i F} \ln (1 + \frac{\Delta C_i}{C_i}) \quad (3)$$

(4)

Dacă $\Delta C_i / C_i << 1$, care este adevărată pentru valori mici ale lui $\Delta\varepsilon$, pe baza relației aproximative $\ln(1+x) \approx x$ (serii Taylor pentru $|x|<<1$, avem:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\Delta C_i}{C_i} \quad (5)$$

Deci:

$$\text{eroarea\%} = \Delta C_i / C_i \ .100 =$$

$$= \frac{(96484{,}5\, C/ech)\,(z_i\, echimol)\,(\Delta\varepsilon\, .\, mV)}{(8314{,}3 mV.C.K^{-1})\,(298{,}15^{\circ}K)} \cdot 100 =$$

$$= 3{,}89\, z_i\, \Delta\varepsilon \approx 4\, z_i\, \Delta\varepsilon$$

4. Să se calculeze eroarea relativă la determinarea calciului dintr-o soluție de $CaCl_2$-NaCl, utilizînd un electrod calciu-ion- selectiv, dacă $a_{Ca^{2+}} = 2.10^{-3}$ mol.L^{-1}, $a_{Na^+} = 0{,}25$ mol.L^{-1} și $k_{Ca^{2+}/Na^+} = 0{,}0016$. Care este eroarea relativă respectivă în determinarea pCa?

Rezolvare:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{Ca^{2+}} + x\, .\, a_{Ca^{2+}})$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{Ca^{2+}} + k_{Ca^{2+}/Na^+} \, .\, a_{Na^+}^{2/1})$$

Scăzînd cele două ecuații membru cu membru, se obține:

$$\frac{RT}{2F} \ln (a_{Ca^{2+}} + x\, .\, a_{Ca^{2+}}) = \frac{RT}{2F} \ln (a_{Ca^{2+}} + k_{Ca^{2+}/Na^+} \, .\, a_{Na^+}^{2/1})$$

de unde:

$$x = \frac{k_{Ca^{2+}/Na^+} \, .\, a_{Na^+}^2}{a_{Ca^{2+}}}$$

$$x\% = (0{,}0016.0{,}2502/2.10^{-3}).100 = 5\%$$

$$\text{eroare\%} = 5\%$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(Ca^{2+})_{teor.} = 2.10^{-3} mol.L^{-1}$$

$$pCa_{teor} = -lg2.10^{-3} = 2,699$$

$$(Ca^{2+})_{exp} = 2,1.10^{-3} mol.L^{-1}$$

$$pCa_{exp} = -lg2,1.10^{-3} = 2,677$$

$$\Delta p\ Ca = 2,699 - 2,677 = 0,022$$

$$eroare\% = (\Delta p\ Ca / pCa_{teor.}).100 = (0,022/2,699).100 = 0,81$$

$$pCa\ eroare\% = 0,81\%$$

5. Activitatea ionului Ca^{2+} este măsurată cu un electrod calciu-ion-selectiv într-o soluție conținînd peste 0,50 $mol.L^{-1}$ ioni de sodiu. Să se calculeze activitatea minimă a ionilor de Ca^{2+} care poate fi măsurată să nu depășească 3% ($k_{Ca^{2+}/Na^{+}} = 0,0016$)

Rezolvare:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{Ca^{2+}_{min}} + \frac{1}{100} \cdot a_{Ca^{2+}_{min}} \right)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} + \ln \left(a_{Ca^{2+}_{min}} + k_{Ca^{2+}/Na^{+}} \cdot a_{Na^{+}}^{2/1} \right)$$

Scăzînd cele două ecuații membru, se obține:

$$a_{Ca^{2+}_{min}} + \frac{1}{100} \cdot a_{Ca^{2+}_{min}} = a_{Ca^{2+}_{min}} + k_{Ca^{2+}/Na^{+}} \cdot a_{Na^{+}}^{2/1}$$

$$0,03.\ a_{Ca^{2+}_{min}} = k_{Ca^{2+}/Na^{+}} \cdot a_{Na^{+}}^{2/1}$$

$$a_{Ca^{2+}_{min}} = (0,0016.0,5^{2})/0,003$$

$$a_{Ca^{2+}_{min}} = 0,0133 mol.L^{-1}$$

6. Să se calculeze activitatea ionilor interferenți care pot fi tolerați pentru măsurarea unei activități $a_{Ca^{2+}} = 5.10^{-3}$ $mol.dm^{-3}$ cu o eroare nu mai mare decît 3%, dată de interferențe. Ionii interferenți și coeficienții lor potențiometrici de selectivitate sînt: Cu^{2+} (0,27), K^{+} (0,0001) și Mg^{2+} (0,01)

Răspuns:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{Ca^{2+}_{min}} + 0,03.\ a_{Ca^{2+}_{min}} \right) \quad (1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{Ca^{2+}_{min}} + k_{Ca^{2+}/Cu^{2+}}^{2/2} \cdot a_{Ca^{2+}_{min}} \right) \quad (2)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{Ca^{2+}_{min}} + k_{Ca^{2+}/K^{+}} \cdot a_{K^{+}}^{2/1} \right) \quad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{Ca^{2+}_{min}} + k_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} \cdot a_{Mg^{2+}}^{2/2} \right) \quad (4)$$

Scăzînd pe rînd ecuațiile (2), (3) și (4) din ecuația (1) se obține:

$$a_{Ca^{2+}} = 5,6.10^{-4} mol.L^{-1}$$

$$a_{K^{+}} = 1,22\ mol.L^{-1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a_{Mg^{2+}} = 0{,}015 \text{ mol.L}^{-1}$$

7. Potențialul unui electrod sodiu-ion-selectiv, măsurat față de un electrod de calomel saturat într-o soluție de NaCl, pentru care $a_{Na^+}=0{,}0100$ mol.L^{-1}, este $\varepsilon_1=+0{,}0320$V, iar într-o soluție de KCl, pentru care $a_{K^+}=0{,}0100$ mol.L^{-1} este $\varepsilon_2=+0{,}0720$V. Să se calculeze coeficientul potențiometric de selectivitate k_{Na^+/K^+} al electrodului.

Răspuns:

$$\varepsilon = \varepsilon^{011}_{Na^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}$$

$$+0{,}0320 = \varepsilon^{011}_{Na^+} + 0{,}05916 lg\ 0{,}01$$

$$\varepsilon^{011}_{Na^+} = 0{,}0320 - 0{,}05916 lg\ 0{,}01$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^{011}_{Na^+} + \frac{RT}{2F} \ln (0 + k_{Na^+/K^+} . a^{1/1}_{K^+})$$

$$+0{,}0720 = 0{,}0320 - 0{,}05916.lg0{,}01 + 0{,}05916.lg(0{,}01_{K^+/Na^+})$$

$$(0{,}0720-0{,}0320)/0{,}05916 = lg(0{,}01.k_{Na^+/K^+}/0{,}01)$$

$$10^{0{,}0400/0{,}05916} = k_{Na^+/K^+}$$

$$k_{Na^+/K^+} = 4{,}7438$$

8. Potențialul unui electrod florură-ion-selectiv față de un electrod de calomel saturat (ESC) într-o soluție de NaF 1.10^{-5} mol.L^{-1} este +0,1300V. Se adaugă NaF la 100ml. din această soluție pînă în momentul în care potențialul electrodului ion- selectiv devine +0,0120V. Să se calculeze noua concentrație a ionilor F^- și cantitatea de NaF adăugată. Se prsupune că nu se modifică volumul soluției prin adăugarea NaF solid și $a_{F^-} = [F^-]$.

Rezolvare:

$$\varepsilon = \varepsilon^{011} - \frac{RT}{F} \ln a_F$$

$$+0{,}1300 = \varepsilon^{011} - \frac{RT}{F} \ln a_F;\ a_{F^-} = [F^-] = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$+0{,}1300 = \varepsilon^{011} - 0{,}05916\ lg.1.10^{-5}$$

$$\varepsilon^{011} = 0{,}1300 + 0{,}05916\ lg.1.10^{-5}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^{011} - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-}$$

$$+0{,}0120 = +0{,}1300 + 0{,}05916.lg\ 1.10^{-5} - 0{,}05916 lg.a^1_{F^-}$$

$$+0{,}1180 = 0{,}05916 lg(a^1_{F^-}/1.10^{-5})$$

$$10^{-0{,}1180/0{,}05916} = a^1_{F^-}/1.10^{-5}$$

$$a^1_{F^-} = [F^-]^1 = 9{,}88.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$m_{NaF} = 0{,}0010(9{,}88.10^{-4} - 1.10^{-5}).41.99 = 4{,}11.10^{-3}\text{g NaF}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$m_{NaF} = 0,00411g$$

9. O soluţie de NH_4NO_3 cu concentraţia de 2.10^{-3} mol.L^{-1} devine subiectul unei acţiuni bacteriologice în care se produce reducerea NO_3^- la NH_4^+. Reducerea este urmărită pe cale potenţiometrică cu ajutorul unor electrozi amonium şi azotat-ion-selectivi. Potenţialul electrodului amonium-ion-selectiv era +0,0401V înaintea acţiunii bacteriologice şi +0,0490V după, în timp ce potenţialul iniţial al electrodului azotat-ion-selectiv este +0,0886V. Să se calculeze potenţialul electrodului azotat-ion-selectiv după acţiunea bacteriologică.

Rezolvare:

Iniţial: $[NO_3^-] = [NH_4^+] = 2.10^{-3}$ mol.L^{-1}

$$+0,0401 = \varepsilon^{01}_{NH_4^+} + 0,05916.\lg 2.10^{-3} \quad (1)$$

$$+0,0490 = \varepsilon^{01}_{NH_4^+} + 0,05916.\lg(2.10^{-3} - \Delta[NH_4^+]) \quad (2)$$

Scăzînd cele două ecuaţii membru cu membru, rezultă:

$$+0,0401-0,0490 = \varepsilon^{01}_{NH_4^+} + 0,05916.\lg 2.10^{-3} - \varepsilon^{01}_{NH_4^+} -$$

$$-0,05916 \lg.(2.10^{-3} - \Delta[NH_4^+])$$

din care: $\Delta[NH_4^+] = 0,8278.10^{-3}$mol.$L^{-1}$

Dar $\Delta[NH_4^+] = \Delta[NO_3^-] = 8,278.10^{-4}$mol.$L^{-1}$

$$+0,0886 = \varepsilon^{01}_{NO_3^-} - 0,05916.\lg 2.10^{-3} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{NO_3^- final} = \varepsilon^{0}_{NO_3^-} - 0,05916 \lg(2.10^{-3} + \Delta[NO_3^-]) \quad (4)$$

Din relaţia (3) şi (4) rezultă că:

$$\varepsilon_{NO_3^- final} = 0,0866 + 0,1733 - 0,1596 = +0,1023$$

$$\varepsilon_{NO_3^- final} = +0,1023V$$

10. La determinarea NH_4NO_3 dintr-un fertilizant, potenţialul unui electrod azotat-ion-selectiv a fost măsurat într-o serie de soluţii standard de KNO_3, conţinînd în plus Na_2SO_4 pentru menţinerea constantă a tăriei ionice (a fost ales Na_2SO_4, deoarece sulfaţii nu interferă la electrodul azotat-ion-selectiv, $K^{pot}_{NO_3^-/SO_4^{2-}} \approx$. Au fost obţinute următoarele date:

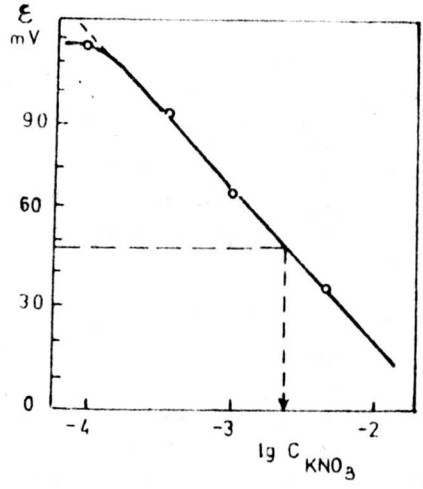
C_{KNO_3}.mol.L^{-1}	1.10^{-4}	3.10^{-4}	1.10^{-3}	3.10^{-3}	1.10^{-2}
ε,mV	115,5	94,3	66,3	38,4	10,2

O probă cu masa de 0,3312 g a fost dizolvată într-o soluţie de Na_2SO_4 0,1mol.L^{-1} şi diluată cu aceeaşi soluţie la un volum final de 250ml (soluţia A). Potenţialul electrodului azotat-ion- selectiv în soluţia A a fost +0,0516V. Să se calculeze procentul de NH_4NO_3 în fertilizant, presupunînd că nici un alt ingredient nu interferă la electrodul azotat-ion-selectiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Pe baza măsurătorilor efectuate pe soluţiile standard se construieşte următoarea curbă de etalonare. Din curba de etalonare rezultă că soluţia A are lg $a_{NH_4NO_3}$=-2,75, deci $C_{NH_4NO_3}=1,78.10^{-3}mol.L^{-1}$ (faptul că în azotat cationul nu este acelaşi în standarde şi în fertilizant, nu este semnificativ. S-a utilizat KNO_3 deoarece NH_4NO_3 nu este disponibil ca substanţă standard.



Prin urmare, fertilizantul conţine:

$$\% NH_4NO_3=((250ml)(1,78.10^{-3}mmol/ml)(80,5mg/mmd)/331,2mg).100=10,8\%$$

$$\% NH_4NO_3=10,8\%$$

11. În cadrul unui experiment sînt dizolvate în apă distilată x.mg$Na_2SO_4.nH_2O$ şi soluţia obţinută este diluată la 1000ml, obţinîndu-se astfel soluţia A. 2x mg de Na_2SO_4 anhidru sînt dizolvate în apă distilată şi soluţia obţinută este diluată la 1000ml, obţinîndu-se soluţia B. Potenţialul unui electrod sodiu- ion-selectiv faţă de un electrod de referinţă potrivit este ε_1=+0,1286V. În soluţia A şi respectiv ε_2=0,1675V în soluţia B. Să se calculeze numărul de molecule de apă n din sarea $Na_2SO_4.nH_2O$. Se vor considera activităţile egale cu concentraţiile. ($\mu_{Na_2SO_4}$=142,04g.mol.L^{-1}; μ_{H_2O}=18,02g.mol-1)

Rezolvare:

$$a_1=[Na^+]_1=2x/(\mu_1.V)=2x.10^{-3}/(142,04+n.18,02)$$

$$a_2=[Na^+]_2=2.2.x/(\mu_2.V)=4x/142,04$$

$$\varepsilon_1=\varepsilon^{011}+(RT/F).lg\ a_1$$

$$+0,1286=\varepsilon^{011}+0,05916.lg(2.x.10^{-3}/(142,04+n.18,02)) \quad (1)$$

$$+0,1695=\varepsilon^{011}+0,05916.lg(4.x.10^{-3}/142,04) \quad (2)$$

Scăzînd ecuaţia (2) din ecuaţia (1) se obţine:

$$0,1268-0,1695=\varepsilon^{011}+0,05916.lg(2.x.10^{-3}/(142,04+n.18,02))-$$

$$-\varepsilon^{011}-0,05916.lg(4x.10^{-3}/142,04)$$

$$(0,1268-0,1695)/0,05916=lg(2.x.10^{-3}/(142,04+n.18,02)-$$

$$-142,04/(4.x.10^{-3}))$$

$$0,220=142,02/(2(142,04+n.18,02))$$

$$62,4888+7,9288n=142,04$$

$$n=10,03;\ n\approx10$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

12. Concentrația ionilor de calciu dintr-o soluție apoasă a fost determinată prin măsurări efectuate cu un electrod cu membrană lichidă. Electrodul indică un potențial ε_1=0,4117V cînd este imersat în 25ml. de probă. După adăugarea a 2ml. soluție de $CaCl_2$ cu concentrația 5,45.10^{-4}mol.L^{-1}, potențialul electrodului s-a modificat la ε_2=0,4965V. Să se calculeze concentrația ionilor Ca^{2+} și pCa^{2+} pentru proba considerată.

R:$C_{Ca^{2+}}$=5,48.10^{-6}mol.L^{-1}; pCa^{2+}=5,26

13. Tensiunea electromotoare a celulei:

Electrod Ca^{2+}-ion selectiv I Ca^{2+}($a_{Ca^{2+}}$=x.M) II ESC,

este ε_{cel} = +0,4182V într-o soluție în care $a_{Ca^{2+}}$=0,002mol.L^{-1}. Să se calculeze $p_{Ca^{2+}}$ într-o soluție pentru care tensiunea celulei este ε^1=+0,4532V. Se presupune că $a_{Ca^{2+}}$= [Ca^{2+}]

R: pCa_x^{2+}=1,517

14. Clorul din sucul de roșii sărat poate fi determinat cu ajutorul electrodului Cl^--ion-selectiv. O probă de 10ml. de suc de roșii a dat un potențial ε_1=-0,0346V. S-au adăugat apoi 100ml. soluție acidulată (cu HNO_3) de NaCl 2.10^{-3} și potențialul a devenit ε_2=-0,0172V.

Să se calculeze Cl^- din sucul de roșii, în mol.L^{-1} și mg.L^{-1}

R: C=3,625mg.L^{-1}

15. O probă de sol cu masa de 8,1720 g a fost tratată cu o soluție de acetat de sodiu avînd pH=8,20, apoi centrifugată, iar soluția (supernatantul) conținînd calciu, a fost scoasă și diluată la 100 ml. Pentru o probă de 50 ml. din acesta s-a înregistrat potențialul ε_1=-0,0110V cu o celulă ce conține un electrod calciu-ion-selectiv. Se adaugă apoi 25 ml. soluție standard avînd concentrația în Ca^{2+} de 3,85.10^{-3}mol.L^{-1}, noul potențial fiind ε_2=0,0000.

Să se calculeze conținutul de calciu în procente și în mg./g de sol.

R: $C_{Ca^{2+}}$=3,7082mg/g sol; $\%Ca^{2+}$=0,37%

16. Activitatea ionilor Ca^{2+} dintr-o soluție a fost determinată prin măsurări efectuate cu un electrod calciu-ion-selectiv, față de un electrod de calomel saturat (ESC). Potențialul electrodului a fost găsit a fi ε_1=0,0170V, într-o soluție de $CaCl_2$ 0,01M și ε_2=+0,0040V într-o soluție de $CaCl_2$ 0,001M și $CuCl_2$ 0,01M. Să se calculeze activitatea calciului într-o soluție de concentrație necunoscută A este ε_3=+0,0120V și activitatea cuprului în soluția A, determinată cu un Cu^{2+}-ion-selectiv, a fost găsită ca fiind 5.10^{-3}mol.L^{-1} ($\gamma_{Ca^{2+}} = \gamma_{Cu^{2+}}$=0,5)

R:$a_{Ca^{2+}}$=2.07.10^{-3}mol.L^{-1}

17. Să se dovedească că pentru ionii monovalenți A^+ și B^+ este adevărată următoarea ecuație:

$$\ln k_{A/B}^{pot} = \frac{(\varepsilon_B^1 - \varepsilon_A^1)\,F}{RT}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care ε_A^1 şi ε_B^1 sînt potenţialele electrodului în soluţii cu $a_A+=1,00 mol.L^{-1}$ şi $a_B+=1,00 mol.L^{-1}$, respectiv.

18. O probă cu masa de 0,1172g dintr-o pudră neagră (un amestec de C,S şi KNO_3) este extrasă în apă filtrată şi filtratul este diluat la 250ml (soluţia A). O porţiune de 20ml din soluţia A este amestecată cu 10ml. dintr-o soluţie de $NaNO_3$ $0,01 mol.L^{-1}$ (soluţia B). Potenţialul unui electrod azotat-ion-selectiv este +0,1269V în soluţia A şi respectiv +0,1134V în soluţia B. Să se calculeze procentul de KNO_3 existent în proba considerată. Se consideră situaţia în care activitatea este egală cu concentraţia.

R: $x\%KNO_3=70,17\%$

19. Într-un laborator de cercetare este efectuat un experiment în vederea construirii unui electrod acetat-ionselectiv; două soluţii (A şi B) sînt preparate ambele la o concentraţie de $1,5.10^{-3} mol.L^{-1}$ CH_3COOH şi $0,01 mol.L^{-1}$ NaCl. pH-ul soluţiei a fost ajustat la valoarea 4,60 (prin adăugarea unui volum mic de soluţie de NaOH concentrată) iar pH-ul soluţiei B la 5,30. Potenţialul electrodului acetat-ion-selectiv faţă de un electrod de referinţă adecvat a fost $\varepsilon_1=+0,1830V$ în soluţia A şi $\varepsilon_2=+0,1739V$ în soluţia B. Utilizînd aceste date şi considerînd că activităţile sînt egale cu concentraţiile, să se calculeze coeficientul potenţiometric de selectivitate $k^{pot}_{CH3COO^-/Cl^-}$. Se consideră că numai ionii Cl^- interferă.

R: $k^{pot}_{CH3COO^-/Cl^-}=0,0654$

20. Cînd un electrod F^- a fost imersat în soluţii standard de ioni F- (menţinîndu-le la tărie ionică constantă cu $NaNO_3$ $0,1 mol.L^{-1}$), au fost observate următoarele valori ale potenţialului, faţă de ESC:

$(F^-) mol.L^{-1}$	ε, mV
$1.00x10^{-5}$	100,00
$1.100x10^{-4}$	41,50
$1.00x10^{-3}$	-17,00

Deoarece tăria ionică a soluţiilor a fost menţinută, răspunsul electrodului depinde doar de logaritmul concentraţiei ionilor F^-. Ce valoare va lua potenţialul electrodului dacă $(F^-)=5.x10^{-5} mol.L^{-1}$. Ce concentraţie de F^- dă un potenţial $\varepsilon=0,0000V$?

R: $\varepsilon=+0,0591$ volţi; $C_{F^-}=5,1.10^{-4} mol.L^{-1}$

21. Un electrod perclorat-ion-selectiv este imersat în 50ml. dintr-o soluţie cu concentraţie necunoscută în ClO_4^-, cînd potenţialul electrodului capătă valoarea +385,7mV faţă de ESC. Cînd 1,00ml. soluţie $NaClO_4$ $0,050 mol.L^{-1}$ este adăugată soluţiei iniţiale, potenţialul electrodului preia valoarea +346,1mV. Presupunînd că electrodul prezintă un răspuns nernstian, să se determine concentraţia ionilor ClO_4^- în soluţia iniţială de concentraţie necunoscută.

R: $0,0015 mol.L^{-1}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

22. Un electrod de amoniu-gaz-sensibil are următoarele puncte de calibrare, cînd soluţiile conţin NaOH 1mol.L^{-1}:

NH_3, mol.L^{-1}	ε,mV
$1{,}00x.10^{-5}$	+268,00
$5{,}00x10^{-5}$	+310,00
$1{,}00x10^{-5}$	+326,80
$5{,}00x10^{-4}$	+368,00
$1{,}00x10^{-3}$	+386,40
$5{,}00x10^{-3}$	+427,60

O probă proaspătă dintr-un furaj, cu masa m=312,4mg a fost digerată prin procedeul Kjeldahl, pentru a fi convertit azotul total în NH_4^+. Soluţia obţinută a fost diluată la 1L şi 20ml. din aceasta au fost transferaţi într-un balon cotat de 100ml. Proba alicotă de 20ml. a fost tratată cu 10ml. NaOH 10M plus NaI în exces pentru a complexa Hg ce catalizează digestia şi diluată la 100ml. Cînd se măsoară potenţialul electrodului amoniu-ion- selectiv, în această soluţie acesta va căpăta valoarea +339,3mV. Să se calculeze procentul de azot în probe de furaj.

R: 3,59%N_2

BIBLIOGRAFIE

/1/ I.Gh.Tănase, Analiza Instrumentală, partea a I-a, Metode ellectrochimice de analiză, Universitatea din Bucureşti, 1991

/2/ C.Luca, Al.Duca, I.Al.Crişan, Chimie analitică şi analiză instrumentală, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1983.

/3/ D.C.Harris, Quantitative Chemical Analysis, W.H.Freeman and Company, New York, 1987

/4/ Alen J.Bard, Larry R.Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and applications, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1980.

/5/ Howard A.Strobel, William R.Heineman, Chemical Instrumentation. A systematic aprooch, Thrid Edition, John Wiley and sons, New York, Chichestester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.

/6/ D.T.Sawyer, W.R.Heineman, Chemistry Experiments for Instrumental Methods, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1084

/7/ I.Gh. Tănase, V.Dumitrescu, Doina Todor, Analiză instrumentală. Metode electrometrice de analiză. Caiet de lucrări practice, Universitatea din Bucureşti, 1992.

/8/ Gary D.Cristian, James E.O'Reilly, Instrumental Analysis, Allyn and Bacon, Inc, Boston, London, Sydney, Toronto, 1986

/9/ J.Robin, Introduction aux methods electrochimiques, Mason et C.ie, Paris, 1967.

/10/ Marie-Louise Barthe, Ghislaine Hedin, Chimie Analitique, Methods electrochimiques, Armand Colin, Paris, 1972

/11/ Gaston Charlot, Chimie analitique quantitative. Methodes chimiques et phisicco-chimiques, Mason et C-ie, Paris, 1974

/12/ C.Luca, O.Enea, Determinarea constantelor analitice, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971

/13/V.Mageanu, Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Editura Tehnică, Bucureşti, 1988

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

/14/ Candin Liteanu, Gheorghe Rădulescu, Bazele membranologiei, Editura ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1984

/15/ Glen W.Ewing, Instrumental Methods in Chemical Analysis, Fifth Edition, McGraw-Hill BookCompany, New York, 1985

/16/ C.Luca, pH-ul şi aplicaţiile lui. Editura tehnică, Bucureşti, 1973

/17/ Roger G.Bates, Determination of pH. Theory an practice, John Wiley and sons, New York, London, Sydney, 1964

/18/ Ladislau Kekedy, Sensori electrochimici metalici şi ion- selectivi, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1987

/19/ Henry Freiser, Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistly, Plenum Press, New York, London, 1981

/20/ Karl Caman, Working With Ion-Selective Electrodes, Springer Verlag, Berlin, 1979

/21/ Fredrik Winquist, Biosensors based on thermistors and semiconductor Structures, Thesis, Linkoping, 1987.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CAPITOLUL 3.

TEHNICI VOLTAMETRICE ÎN SOLUȚIE STAȚIONARA

Tehnicile voltametrice în soluție staționară (liniștită) sînt implementate în soluții liniștite pentru care numai fenomenul de difuzie realizează transportul de masă al speciei electroactive către suprafața electrodului. În comparație cu tehnicile hidrodinamice, produsul electrogenerat la suprafața electrodului nu este îndepărtat prin convecție forțată. Acest aspect al tehnicilor în soluție staționară permite speciilorelectrogenerate de a fi probate electrochimic ulterior la același electrod la care ele s-au format. Astfel, aceste tehnici sînt utilizate în special pentru investigarea mecanismelor reacțiilor de electrod.

Multe dintre principiile de bază descrise în capitolul 1 pentru tehnicile hidrodinamice sînt aplicabile și tehnicilor votametrice în soluție staționară.

3.1. Polarografia clasică

Polarografia este o tehnică voltametrică care, în interpretarea actuală a noțiunii, reprezintă denumirea comună a mai multor tehnici electrochimice care studiază compoziția și proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor și topiturilor, prin înregistrarea și interpretarea curbelor intensitate-potențial (voltamograme) obținute cu ajutorul unui electrod de lucru cu o suprafață continuu reînoibilă de tipul electrodului picător de mercur, în soluții neagitate. În forma ei clasică elaborată de inițiatorul acestei tehnici, profesorul ceh Jaroslav Heyrowsky în anul 1922, polarografia a fost preconizată ca fiind studiul fenomenelor care au loc pe suprafața unui electrod picător de mercur, sub acțiunea unui potențial uniform variabil, în soluții neagitate. Mai tîrziu, în special în ultimii ani, pentru acest gen de studii s- au utilizat și alte tipuri de electrozi (staționari, rotitori, electrozi solizi, electrozi modificați) precum și alte forme de excitație, cum ar fi diferitele funcții de potențial; astfel că sfera noțiunii de polarografie s-a extins corespunzător. Deși se lucrează în soluții neagitate, folosind electrozi picători sau rotitori, se stabilește un regim cvasistaționar de difuzie.

Polarografia clasică, încă de la începuturile sale a devenit una dintre tehnicile de bază în chimia analitică, ea constituind prima tehnică instrumentală care a permis determinări cantitative la concentrații mai mici decît 1.10^{-4}mol.L^{-1}. Ea a fost extrem de populară timp de aproximativ 25 de ani de la descoperirea sa, făcînd o oarecare carieră, timp în care o mare cantitate de date teoretice și practice au fost adunate din laboratoarele din toată lumea, pînă prin 1950 fiind publicate aproximativ 3000 de lucrări consacrate acestei tehnici. Chiar dacă în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

această perioadă principalul domeniu de aplicabilitate analitică l-a constituit analiza chimică anorganică (punerea la punct de metode pentru determinarea cationilor reductibili polarografic, deci care formează amalgame), tot în această perioadă ia naştere şi analiza polarografică în chimia organică, ca urmare, în primul rînd a contribuţiei profesorului Shikata din Japonia, colaborator al lui J.Heyrowsky.

3.1.1. Electrodul picător de mercur. Regimul cvasistaţionar de difuziune

Electrodul picător de mercur reprezintă electrodul indicator sau de lucru în cadrul tehnicilor polarografice şi care a fost introdus pentru prima dată de către Kucera în scopul realizării de studii electrocapilare. Acest electrod constă dintr-un tub capilar din sticlă cu diametrul interior de 20-100 μ m, lungimea de 10-15 cm., prin care curge mercur cu debit constant dintr-un rezervor. La extremitatea inferioară a capilarului se formează uniform picături de mercur atunci cînd diferenţa nivel între extremitatea capilarei şi nivelul mercurului din rezervor este suficient de mare, care se desprind la intervale egale de timp cuprinse între 1 şi 6 secunde.

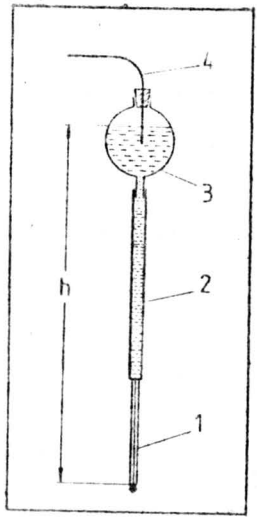


Figura 3.1 - Electrodul picător de mercur (1) capilar de sticlă; (2) tub de legătură din plastic sau cauciuc; (3) rezervor de mercur;

Electrodul picător de mercur prezintă o serie de avantaje care-l fac utilizabil în polarografie. Este bine cunoscut faptul că numai un electrod dintr-un metal inert, asemenea electrodului din platină, poate fi utilizat pentru măsurarea curentului limită, I_d, şi a potenţialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$. Totuşi, succesele polarografiei sînt atribuite faptului că electrodul picător de mercur combină un număr mare de avantaje care-l fac preferat altor electrozi, dintre care vor fi amintite:

(a) Electrodul picător de mercur are o suprafaţă mică şi se polarizează uşor, deci necesită o cantitate mică de sarcină electrică pentru încărcarea sa;

(b) Suprafaţa electrodului se reînoieşte periodic după desprinderea picăturii şi deci fenomenele ce se petrec pe suprafaţa electrodului decurg neinfluenţate de cele care au avut loc pe picătura precedentă, repetîndu-se identic şi pe picătura următoare. Datorită reînoirii suprafeţei, electrodul nu este supus pasivizării sau otrăvirii. Curentul de electroliză va fi deci independent de durata electrolizei pentru $t > \tau$;

(c) Curentul de electroliză este foarte slab, de ordinul microamperilor şi deci cantitatea de substanţă care se transformă în reacţia electrolitică este neînsemnată, motiv pentru care înregistrarea curbei $i=f(\varepsilon)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

poate fi repetată de mai multe ori cu aceeaşi soluţie, obţinîndu-se rezultate perfect reproductibile,

(d) Supratensiunea mare a hidrogenului pe mercur permite exploatarea potenţialelor catodice (negative) fără interferenţa ionilor de hidrogen;

(e) Caracterul nobil al mercurului face posibilă obţinerea de potenţiale pozitive şi folosirea electrodului ca electrod redox, neatacabill pentru procese de oxido-reducere, permiţînd decurgerea nestînjenită a proceselor catodice şi anodice pe suprafaţa sa;

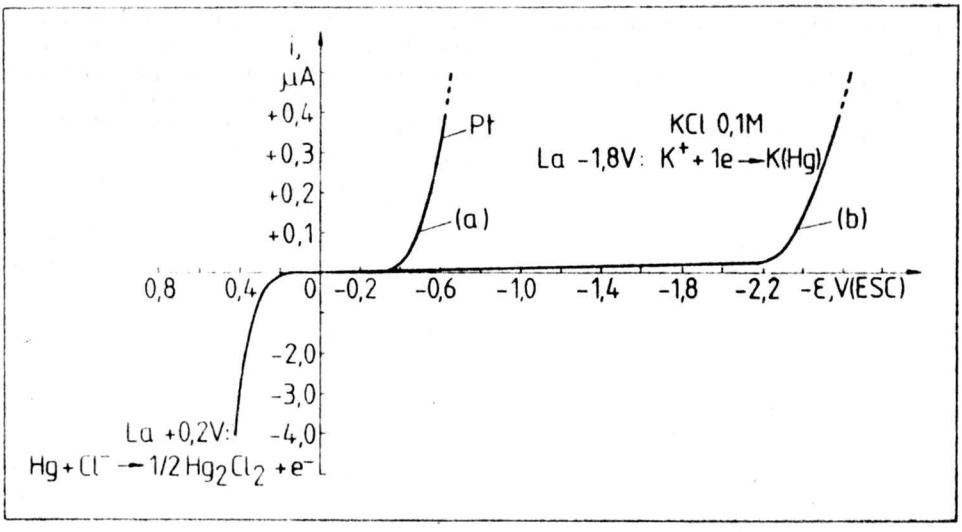


Figura 3.2 - Domenii de electroactivitate accesibile electrodului de platină (a) şi electrodului picător de mercur (b) în mediu apos de KCl 0,1 mol.L^{-1}.

(f) Electrodul fiind caracterizat de un volum mic, în procesul de electrod studiat se consumă o cantitate neglijabilă de substanţă electroactivă, el devenind un electrod ideal pentru microanaliză.

Cu ajutorul electrodului picător de mercur se pot studia procese de electrod în domeniul de potenţiale cuprins între +0,4V şi - 2,6V în medii apoase, iar în medii neapoase pînă la -3,0V faţă de electrodul de calomel saturat (ESC). La potenţiale mai pozitive decît +0,4V se ajunge la dizolvarea anodică a mercurului din electrod, iar la potenţiale mai negative decît -2,6V se ajunge la descompunerea apei sau a altui tip de solvent.

Electrodul de referinţă al unei celule electrochimice utilizate în polarografie - celula polarografică - este un electrod nepolarozabill, de obicei de speţa a II-a. În determinările de mare precizie se folosesc electrozi de referinţă obişnuiţi (Ag, AgCl/Cl^-, Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-), separaţi de celulă printr-o punte de sare. În determinările analitice curente, rolul electrodului nepolarizabil îl îndeplineşte mercurul de pe fundul celulei polarografice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru realizarea unui studiu polarografic, electrodul picător de mercur este plasat în soluţia de studiat şi conectat la electrodul de referinţă. O diferenţă de potenţial uniform variabilă este aplicată acestui sistem de electrozi şi este măsurată intensitatea curentului în circuitul electric realizat. Un circuit polarografic simplu este prezentat în figura 3.3.

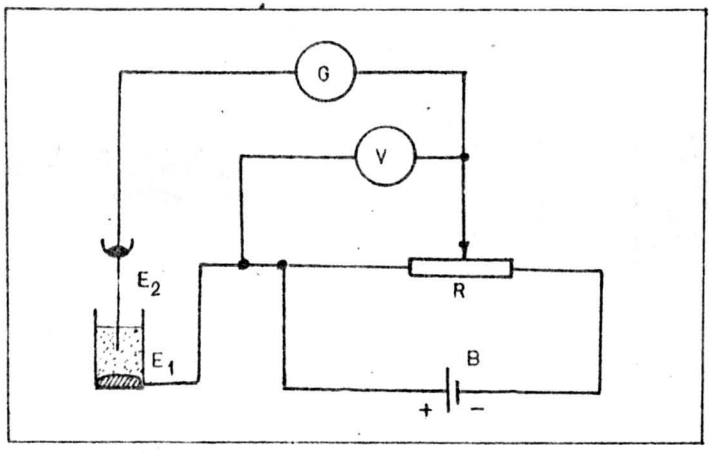


Figura 3.3 - Reprezentarea schematică a unui circuit polarografic simplu. B- sursă de tensiune continuă; R-rezistenţă variabilă; V-voltmetru; G-galvanometru; E_1-electrod de referinţă; E_2- electrod picător de mercur

În polarografie, în mod obişnuit, potenţialul electrodului picător este mai negativ în raport cu cel al electrodului de referinţă. Dacă specia electroactivă prezentă în soluţia din celula polarografică este reductibilă pe suprafaţa electrodului picător, atunci la o diferenţă de potenţial caracteristică se produce reducerea şi curentul de reducere parcurge circuitul. În acelaşi timp o cantitate echivalentă din altă substanţă este oxidată la electrodul de referinţă. Uzual, substanţa oxidată este materialul electrodului, de exemplu, mercurul în cazul electrodului de calomel. Deoarece aria suprafeţei electrodului picător de mercur este mică şi cea a electrodului de referinţă este mare, intensitatea curentului este mică în aceste condiţii şi depinde de electrodul picător.

Parametrii caracteristici electrodului picător de mercur

Electrodul picător de mercur este caracterizat prin doi parametrii caracteristici: **viteza de curgere a mercurului prin capilară** sau **debitul masic al capilarei**, q_m, exprimat în $mg.s^{-1}$ şi **timpul de picurare**, τ (timpul scurs din momentul în care picătura începe să se formeze şi momentul desprinderii ei.

Conform legii Poisseuile, debitul masic al capilarei este proporţional cu presiunea creată de coloana de mercur, respectiv înălţimea h a coloanei de mercur

$$q = k.p = k\rho gh = k'h, \qquad (3.1)$$

k şi k' fiind constante de proporţionalitate, ρ este densitatea mercurului iar g este acceleraţia gravitaţională. Debitul masic al mercurului prin capilară este independent de compoziţia soluţiei din celula polarografică. O picătură de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mercur se va desprinde din capilară în momentul în care greutatea sa, G, devine mai mare decît rezultanta forţelor de tensiune superficială manifestată pe conturul interior al capilarei se consideră că curgerea mercurului prin capilară se produce în aer şi se neglijează contribuţia forţei arhimedice) deci:

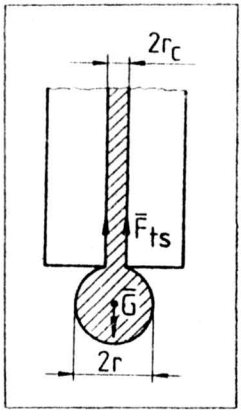


Figura 3.4 - Formarea şi desprinderea picăturilor de mercur din capilară

$$G = F_{ts}, \tag{3.2}$$

$$G = mg = q\tau\, g, \tag{3.3}$$

$$F_{ts} = 2\pi r_c \sigma \tag{3.4}$$

$$q\tau\, g = 2\pi r_c \sigma \tag{3.5}$$

$$\tau = \frac{2\pi r_c \sigma}{qg} = \frac{2\pi r_c \sigma}{gk''} \cdot \frac{1}{h} \tag{3.6}$$

$$\tau = k'' \cdot \frac{1}{h} \tag{3.7}$$

unde: τ este timpul de picurare (intervalul de timp scurs de la începutul formării picăturii pînă la desprinderea acesteia), iar k'' este o constantă de proporţionalitate care depinde de tensiunea superficială a soluţiei.

Prin urmare:

$$\tau = f(h^{-1}, \tau, r_c) \tag{3.8}$$

Valorile optime de lucru sînt: $q \leq 3mg.s^{-1}$ şi $\tau = 2\text{-}5s$.

Presupunînd că forma picăturii de mercur este sferică, atunci aria suprafeţei picăturii la un moment dat t de la începutul formării acesteia, va fi:

$$A = 4\pi r^2 \tag{3.9}$$

Dar ţinînd cont că:

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{m}{\rho} = \frac{qt}{\rho} \tag{3.10}$$

de unde:

$$r = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3qt}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \tag{3.11}$$

cu $\rho = 13{,}6\ 103 Kg.m^{-3}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din relaţiile (3.9) şi (3.11) rezultă că valoarea instantanee a suprafeţei picăturii de mercur va fi dată de relaţia (3.12):

$$A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{qt}{\rho}\right)^{2/3} = 0{,}85q^{2/3} \cdot t^{2/3} \qquad (3.12)$$

Valoarea medie a ariei suprafeţei picăturii de mercur, se va obţine astfel:

$$A = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} A\,dt = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} 0{,}85q^{2/3}t^{2/3}\,dt \qquad (3.13)$$

de unde:

$$A = 0{,}51q^{2/3}\tau^{2/3} \qquad (3.14)$$

De exemplu, pentru τ =3s şi q=3mg.s^{-1}, pe baza relaţiei (3.12) rezultă că r=0,5mm, deci d=1mm.

Viteza de creştere a ariei suprafeţei picăturii de mercur la momentul t, poate fi descrisă cu ajutorul relaţiei (3.15):

$$dA/dt = 2/3.0{,}85q^{2/3}.t^{-1/3} \qquad (3.15)$$

Aria picăturii de mercur devine maximă pentru t=τ şi poate fi exprimată prin relaţia (3.16):

$$A_{max} = 0{,}85.q^{2/3}.\tau^{2/3} \qquad (3.16)$$

Este foarte important să se înţeleagă că pe durata unei electrolize realizate în condiţii polarografice, la un potenţial constant aplicat electrodului picător, curentul înregistrat nu este constant, ci se modifică periodic (curentul instantaneu). La momentul desprinderii picăturii aria suprafeţei electrodului normal ar fi să fie zero, deşi strict vorbind, aceasta este egală cu aria secţiunii transversale a capilarei. La o nouă picătură formată, aria suprafeţei picăturii creşte gradat pînă la o valoare maximă care precedă detaşarea picăturii de capilară. În general aria suprafeţei este virtual constantă pe aproximativ 30% din timpul de viaţă al unei picături. Dependenţa intensităţi curentului de electroliză I de timpul t, la potenţial constant aplicat electrodului picător de mercur, este prezentată în figura 3.5, unde τ este timpul de viaţă al unei singure picături. Prin urmare, intensitatea curentului depinde de asemenea, de timpul de viaţă al picăturii şi viteza de curgere a mercurului prin capilară, deoarece suprafaţa medie a electrodului picător de mercur creşte odată cu creşterea vitezei de curgere a mercurului. Deoarece suprafaţa electrodului picător este suprafaţa picăturii de mercur care este sferică şi crescătoare, intensitatea curentului instantaneu de electroliză creşte proporţional cu timpul la puterea 1/6, deci $i=f(t^{1/6})$, deci este descris de o parabolă de ordinul şase pentru fiecare picătură (figura 3.5). În cazul în care timpul de picurare, τ, este menţinut constant (polarografele moderne sînt prevăzute cu dispozitive pentru desprinderea forţată a picăturilor de mercur la diferite valori al lui τ) şi pentru măsurarea intensităţii curentului se foloseşte un galvanometru cu perioadă mare de oscilaţie sau un înregistrator cu un grad ridicat de amortizare, în locul curbei (1) din figura 3.6.b. se obţine valoarea medie a intensităţii curentului, valoarea care urmează curba (2). Prin urmare, menţinînd într-o serie de măsuri timpul de picurare la valoarea constantă (2-5s), curentul polarografic este **controlat de difuzie** şi devine practic independent de timp, realizîndu-se astfel **regimul de difuziune zis cvasistaţionar**. Agitarea soluţiei, cerută de realizarea regimului staţionar de difuziune propriu-zis, nu mai este necesară în acest caz; ba

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

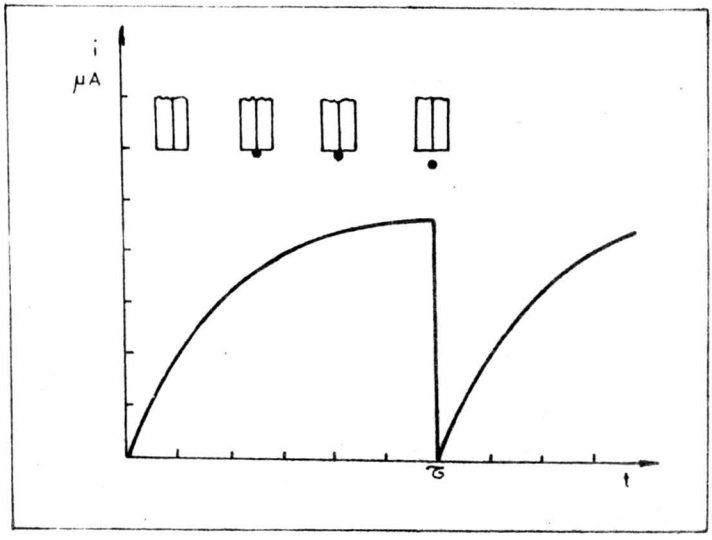


Figura 3.5 - Variaţia curentului polarografic pe durata timpului de viaţă al picăturii de mercur

dimpotrivă, agitarea soluţiei perturbă regimul cvasistaţionar de difuziune, împiedicînd menţinerea la valoarea constantă a timpului de picurare. Prin urmare, în cadrul regimului cvasistaţionar de difuziune la electrodul picător de mercur se realizează aşa numita **polarizare chimică a electrodului** în care specia electroactivă este transportată exclusiv prin difuzie la suprafaţa electrodului, iar forma curbei intensitate-potenţial va avea aceeaşi formă ca în cadrul regimului staţionar de difuziune, va fi descrisă de o ecuaţie asemănătoare şi se va numi **polarogramă**. Evident, şi în acest caz influenţa transportului prin migrare este înlăturată adăugînd soluţiei un electrolit indiferent la o concentraţie predominantă.

Determinările polarografice se efectuează într-o soluţie de o anumită compoziţie, denumită şi **soluţie de bază pentru determinări polarografice** căreia i se va adăuga specia electroactivă de studiat sau de determinat (analitul). Soluţia de bază conţine de obicei un electrolit indiferent la o concentraţie de cel puţin 50 de ori mai mare decît cea a analitului; conţine substanţe care stabilizează pH-ul soluţiei la o anumită valoare; agenţi complexanţi, eventual substanţe tensioactive şi bineînţeles, un solvent apos sau neapos potrivit. Natural, una şi aceeaşi substanţă poate să îndeplinească simultan mai multe din funcţiile enumerate.

Soluţia de bază îndeplineşte următoarele funcţii:

(a) asigură soluţiei de cercetat o conductibilitate electrică potrivită determinărilor polarografice;

(b) determină starea ionului de dozat (ion simplu hidratat, ion complex, etc...) prin alegerea judicioasă a pH-ului soluţiei şi a agenţilor complexanţi, se pot masca ionii jenanaţi (interferenţi), care altfel s-ar reduce concomitent cu specia studiată;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

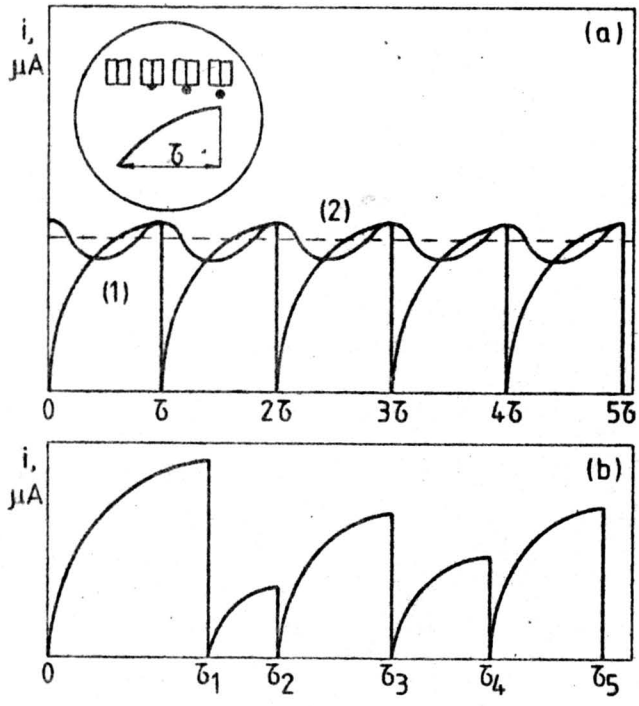


Figura 3.6 - Variaţia curentului instantaneu de electroliză la electrodul de mercur: (a) la timp de picurare variabil; (b) la timp de picurare τ=constant

(c) elimină transportul speciei electroactive prin migrare, asigurînd astfel ca aceasta să fie suplimentată pe suprafaţa electrodului numai prin difuzie;

(d) determină domeniul de potenţiale utilizabil în determinările polarografice. Anionii soluţiei de bază determină potenţialul de dizolvare anodică a mercurului, lucru care limitează determinările polarografice spre potenţiale pozitive (anodice). La fel, cationul electrolitului indiferent, fiind prezent în concentraţie relativ mare, limitează domeniul potenţialelor negative (catodice) utilizabil; sărurile de litiu permit determinări pînă la - 2,0V, iar metalele alcaline se determină în soluţii care conţin săruri cuaternare de tetraalchilamomiu, care extind domeniul utilizabil al potenţialelor negative pînă la - 2,60V în mediu apos (reducerea apei pe mercur).

(e) conţinînd substanţe superficial active, suprimă maximele polarografice;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(f) determină o vîscozitate potrivită soluției, necesară asigurării difuziunii uniforme a speciei electroactive și a formării uniforme a picăturilor de mercur.

3.1.2. Curentul de electroliză în polarografia în curent continuu

În linii generale, factorii care determină și influențează curentul de electroliză în polarografia în curent continuu sînt următorii:

- viteza reacției electrochimice care are loc la suprafața electrodului picător de mercur;
- viteza transportului prin difuzie a speciei electroactive de la suprafața electrodului;
- fenomenele de transport din masa soluției prin migrare și convecție;
- reacții chimice competitive cu reacția electrochimică (reacții de protonare, de complexare, de precipitare, etc...);
- fenomene de adsorbție pe suprafața electrodului picător a uneia din speciile angajate în reacția electrochimică, sau a unor substanțe străine prezente în soluție;.

Pentru simplificarea prezentării fenomenelor polarografice se va face abstracție la început de influența reacțiilor chimice competitive cu reacția electrochimică și de fenomenele de adsorbție asupra curentului de electroliză. De asemenea, toate considerațiile care vor urma, presupun că transportul prin migrare a speciilor electroactive este eliminat prin prezența în soluție a unui electrolit indiferent, inactiv din punct de vedere chimic și electrochimic în domeniul de potențiale accesibil determinărilor polarografice. Transportul speciilor electroactive prin convecție este de asemenea eliminat deoarece în polarografia clasică cu electrodul picător de mercur, soluțiile nu sînt agitate. Această ultimă condiție deosebește de fapt, din punct de vedere experimental, regimul cvasistaționar de difuziune este realizat printr-o agitare continuă și constantă a soluțiilor, în regimul cvasistaționar de difuziune agitarea este absentă, regimul constant de difuziune este realizat prin menținerea la o valoare constantă a timpului de picurare și deci reluarea periodică a fenomenelor de electrod. În condițiile menționate, curentul de electroliză în polarografia clasică va fi condiționat numai de viteza reacției electrochimice ce se produce pe suprafața electrodului picător de mercur și de viteza transportului prin difuzie a speciei electroactive către suprafața electrodului și acesta are două componente: **componenta faradaică și componenta capacitivă.**

A. Curentul faradaic

Curentul faradaic este rezultatul transportului de sarcină la interfața electrod-soluție pe durata producerii unei reacții electrochimice. Întrucît aceste reacții sînt guvernate de legea lui Faraday, adică cantitatea de reacție chimică cauzată de trecerea curentului electric este proporțională cu cantitatea de electricitate ce străbate interfața, se numesc **procese faradaice**, iar electrozii la care apar asemenea procese se numesc electrozi cu transfer de sarcină.

Dacă potențialul electrodului picător de mercur este fixat în regiunea curentului limită de difuziune al polarogramei în curent continuu și toate speciile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

electroactive ce ajung la suprafaţa electrodului, pot fi reduse sau oxidate imediat ce ajung la suprafaţa electrodului, mărimea curentului limită va fi controlată doar de difuzie şi nu de cineticile heterogene ale etapei de transfer electronic sau de cinetici de reacţie în soluţii omogene. Dacă se presupune că toţi ionii sau moleculele iniţiale de la suprafaţa electrodului vor fi electrolizate imediat ce potenţialul aplicat electrodului ia valori în regiunea curentului limită, concentraţia speciei electroactive se va aproxima cu zero într-un strat foarte subţire de soluţie în apropierea suprafeţei electrodului. Gradientul de concentraţie stabilit între soluţia din regiunea suprafeţei electrodului şi masa soluţiei determină ionii sau moleculele să difuzeze spre suprafaţa electrodului. Întrucît intensitatea curentului care traversează celula polarografică va fi proporţională cu viteza cu care specia electroactivă poate difuza spre suprafaţa electrodului şi deci, în aceste condiţii, curentul limită, i_e, se referă la un curent limită controlat de difuzie, i_d.

Natura exactă a procesului transferului de masă la electrodul picător de mercur, în termenii unor expresii matematice reprezintă o problemă extrem de complexă de rezolvat riguros. În acest sens sînt necesare soluţiile ecuaţiilor diferenţiale parţiale ale difuziei, luînd în consideraţie geometria procesului de difuzie (liniar, cilindric, sferic, etc...).

Curentul de difuzie este determinat de gradientul de concentraţie, $(\delta c/\delta x)_{x=0}$, care, la rîndul său, este dependent de timp (cum sînt gredienţii de concentraţie la toate distanţele de electrod).

Astfel, pentru reacţia de reducere

$$Ox + ze^- \rightleftharpoons Red, \qquad (3.17)$$

conform legilor difuziei ale lui Fick, aplicabile unui proces controlat de difuzie. Astfel:

$$i = -zFA(J_{ox})_{x=0} \qquad (3.18)$$

conform legii a I-a a lui Fick:

$$(J_{Ox})_{x=0} = -D_{Ox}\frac{\delta C_{Ox}}{\delta x} \qquad (3.19)$$

şi conform legii a II-a, pentru difuzia liniară (electrodul plan şi fix)

$$\frac{\delta C_{Ox}}{\delta t} = D_{Ox}\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \qquad (3.20)$$

unde D_{ox} este coeficientul de difuzie.

Condiţiile iniţiale şi finale pot fi:

$$C_{x,t} = C^0 \text{ pentru } t = 0$$
$$= C_{(x=0)}(C^s) \text{ pentru } t > 0 \qquad (3.21)$$

unde C^0 este concentraţia speciei electroactive în masa soluţiei şi C^s este concentraţia speciei electroactive la suprafaţa electrodului.

Pentru rezolvarea ecuaţiei de difuzie pentru electrodul picător de mercur este necesar să se precizeze că acesta este un electrod sferic şi mobil. Dacă se consideră o porţiune din picătura de mercur care îşi modifică volumul în timp (expandează) atunci particula Ox din apropierea electrodului suferă două efecte:

- o deplasare datorită difuziunii;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

– o deplasare relativă către suprafaţa electrodului (sau suprafaţa electrodului expandează către particula Ox).

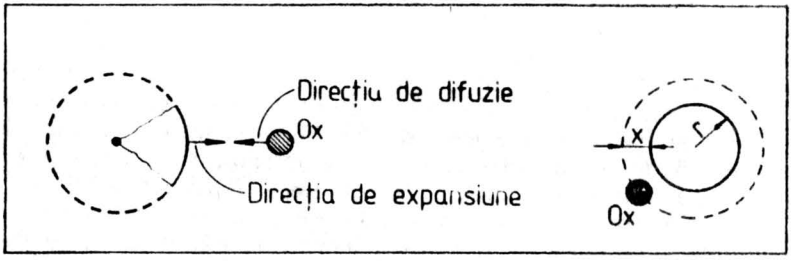


Figura 3.7 - Ilustrarea schematică a expansiunii în timp a picăturii de mercur

În aceste condiţii

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right) = \left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_{difuzie} + \left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_{convectie} \qquad (3.22)$$

cu

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_{difuzie} = D_{Ox}\left(\frac{\delta^2 C}{\delta x^2}\right) \qquad (3.23)$$

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right)_{conv} = \frac{\delta C}{\delta x}\cdot\frac{\delta x}{\delta t} = v\cdot\frac{\delta C}{\delta x} \qquad (3.24)$$

unde x reprezintă distanţa faţă de electrod, iar v reprezintă viteza de deplasare a suprafeţei electrodului.

Pentru distanţele $x<<r$, volumul delimitat de cele două sfere poate fi aproximat ca fiind

$$V=A.x, \qquad (3.25)$$

iar variaţia în timp a acestui volum va fi:

$$dV/dt=A.dx/dt+x.dA/dt=0 \text{ (volumul este incompresibil)} \qquad (3.26)$$

$$\text{şi deci:} \quad \underset{-v}{-A.v}+x.dA/dt=0 \Rightarrow v=(x/A).(dA/dt) \qquad (3.27)$$

cu $A=0{,}85q^{2/3}t^{2/3}$ şi $dA/dt=2/3.0{,}85.q^{2/3}.t^{-1/3}$,

$$\text{rezultă că:} \quad v=x/(0{,}85.q^{2/3}t^{2/3}).2/3.0{,}85q^{2/3}t^{-1/3} \qquad (3.28)$$

$$v=2/3.x.t^{-1} \qquad (3.29)$$

şi deci:

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right) = \frac{2}{3}\cdot\frac{x}{t}\cdot\frac{\delta C}{\delta x} \qquad (3.30)$$

Astfel ecuaţia (3.22) devine:

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right) = D\cdot\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + \frac{2}{3}\cdot\frac{x}{t}\cdot\frac{\delta C}{\delta x} \qquad (3.31)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Relaţia (3.31) reprezintă ecuaţia diferenţială a lui Ilkovic.

Pentru difuzia sferică la electrodul în creştere picător de mercur:

$$\left(\frac{\delta C}{\delta t}\right) = D \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\delta C}{\delta r} - \frac{dr}{dt} \cdot \frac{\delta C}{\delta r} \qquad (3.32)$$

În principiu, corecţia pentru agitarea produsă de desprinderea şi căderea picăturii de mercur, geometria exactă a electrodului. efectele de ecranare, etc.., trebuiesc luate în consideraţie.

Oricum, pentru un model bazat pe difuzia liniară la electrodul de mercur în creştere (expansiune), rezolvarea (3.31) conform condiţiilor iniţiale:

$$x=0 \qquad C=C^0 \text{ pentru orice } x$$
$$t=0 \qquad (3.33)$$

şi la limita

$$x=\infty \qquad C=C^s$$
$$t=\infty \qquad (3.34)$$

rezultă că

$$\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_{x=0} = \frac{C^0 - C^s}{\left(\frac{3}{7}\pi D t\right)^{1/2}}, \qquad (3.35)$$

unde: D este coeficientul de difuzie al reactantului, iar C^0 şi C^s sînt concentraţiile reactantului în masa soluţiei şi, respectiv, la suprafaţa electrodului. Introducîndu-se aproximaţia $x<<r$, rezultă că modelul adoptat - al electrodului plan expandabil - este un model aproximativ, dar este foarte frecvent folosit pentru a trata difuzia unei specii electroactive către electrodul picător de mercur. De asemenea grad $C=f(t)$, ceea ce dovedeşte că este vorba de un regim nestaţionar. Conform celor arătate mai sus şi revenind la ecuaţia (3.18), rezultă că:

$$i=-z.F.A(J_{Ox})_{x=0}=zFA\left(\frac{\delta C}{\delta x}\right)_{x=0} = zFA\frac{C^0 - C^s}{\left(\frac{3}{7}\pi D t\right)^{1/2}}, \qquad (3.36)$$

pentru electrodul picător de mercur, şi

$$i=zFA\,\frac{D}{\delta}\,(C^0-C^s) \qquad (3.37)$$

pentru electrodul plan staţionar (modelul Nernst), δ reprezentînd grosimea stratului de difuziune. Pentru electrodul picător de mercur $\delta_{EPM}=(3/7.\ \pi Dt)^{1/2}$. Dacă $\delta_{EPM}<<r$, este valabilă ecuaţia lui Ilkovic, şi deci pentru: $D=10^{-5}cm^2/s$, $t=2s \rightarrow \delta_{EPM}=0{,}05mm$, iar pentru $t=10s \rightarrow \delta_{EPM}=0{,}1mm$.

Avînd în vedere că $A=0{,}85(q.t)^{2/3}$, rezultă că:

$$i=0{,}732\ zFDOx^{1/2}q^{2/3}t^{1/6}(C^0-C^s), \qquad (3.38)$$

care reprezintă expresia intensităţii curentului de difuziune instantaneu (variabil în timp), măsurat la o anumită valoare a potenţialului aplicat, denumită şi ecuaţia a I-a a lui Ilkovic, în care:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$D<cm^2s^{-1}>$; $t<s>$; $i<A>$; $q<g.s^{-1}>$; $C<mol.cm^{-1}>$

Dacă $\eta \to \infty$, $C^s \to 0 \Rightarrow i \to i_d$(curentul limită de difuzie):

$$i_d = 0{,}732\ zFDOx^{1/2}.q^{2/3}t^{1/6}COx^0, \tag{3.39}$$

care reprezintă ecuația a II-a a lui Ilkovic.

Avînd în vedere că instrumentele polarografice măsoară curentul limită mediu de difuzie, i_d, care se obține prin integrare astfel:

$$i_d = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} i_d\, dt = \frac{6}{7} i(\tau) \tag{3.40}$$

sau:

$$i_d = 0{,}627.zFD_{Ox}^{4/2} q^{2/3} \tau^{1/6} C_{Ox0}, \tag{3.45}$$

expresie care poartă denumirea de ecuația a III-a a lui Ilkovic.

Dacă se notează:

$$0{,}627.D_{Ox1/2.z.F=kd} \text{ (constanta de difuzie)}, \tag{3.46}$$

și produsul

$$q^{2/3}.\tau^{1/6} = k_c \text{ (constanta capilarei)}, \tag{3.47}$$

atunci:

$$k_d.k_c = 0{,}627.zFD_{Ox}^{4/2} q^{2/3}.\tau^{1/6} = K_{II}, \tag{3.48}$$

unde K_{II} poartă denumirea de constanta lui Ilkovic. În aceste condiții:

$$i_d = k_d.k_c C^o_{Ox} = K_{II}.C^0 \tag{3.49}$$

Această ultimă ecuație este întradevăr valabilă dacă măsurările polarografice se efectuează în condiții de reproductibilitate polarografică, adică măsurările polarografice se efectuează pe soluții caracterizate de aceeași tărie ionică, astfel încît vîscozitatea soluțiilor să se mențină constantă și deci D=const. și la aceeași înălțime a coloanei de mercur și cu aceeași capilară, astfel încît debitul masic al capilarei, q, cît și timpul de picurare τ să se mențină constante pe durata tuturor măsurărilor.

În aceste condiții, pentru determinarea concentrațiilor speciilor electroactive se poate folosi metoda curbei etalon, metoda curbei de etalonare, metodele adaosurilor standard etc...

Așa cum s-a arătat anterior, măsurarea intensității instantanee a curentului polarografic implică dificultăți de ordin experimental motiv pentru care, pentru scopuri analitice se măsoară curentul limită mediu de difuzie, $i_d = f(c)$. Dacă semnalul măsurat se rezumă doar la un interval foarte scurt către sfîrșitul timpului de viață al picăturii, atunci,

$$i_{ee} = \int_{\tau'}^{\tau' + \Delta\tau} i\,dt, \tag{3.50}$$

în care τ' este timpul de așeptare de la începutul formării picăturii de mercur, iar $\Delta\tau$ este intervalul de timp pe care se efectuează măsurarea.

Tehnica care utilizează această modalitate de lucru este cunoscută sub denumirea de **polarografie cu eșantioane** sau **tast- polarografie**.

Curentul faradaic de difuzie în polarografie se bucură de o serie de proprietăți, dintre care pot fi enumerate următoarele:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

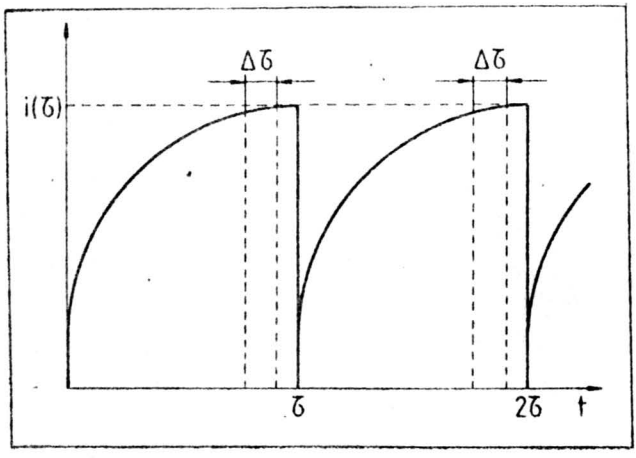


Figura 3.8 - Principiul măsurării intensităţii curentului de difuzie în polarografia cu eşanţionare sau tast-polarografie.

- este direct proporţional cu concentraţia analitului;
- este direct proporţional cu rădăcina pătrată a înălţimii coloanei de mercur, $i \approx \sqrt{h}$; prin urmare, reprezentînd grafic variaţia curentului limită de difuzie în funcţie de $\sqrt{h}$ trebuie să se obţină o dreaptă (figura 3.9.a) sau variaţia $\lg i_d = f(\lg h^{1/2})$, care trebuie să fie o dreaptă cu panta $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}5$ (figura 3.9.b). Dacă nu se obţine o dependenţă liniară pentru $i_d = f(h^{1/2})$ sau panta dreptei este diferită de valoarea 0,5, mecanismul difuziei este mai complicat;
- prezintă o dependenţă relativ slabă de temperatură cu valori ale coeficientului de temperatură

$$\beta = \frac{i_{d2} - i_{d1}}{(t_2 - t_1)\, i_{d1}} \leq 2\,\%, \qquad (3.51)$$

în care i_{d1} şi i_{d2} reprezintă intensităţile curentului limită mediu de difuziune la temperaturile t_1 şi respectiv t_2. Cu toate acestea, este necesară menţinerea constantă a temperaturii;

- intensitatea medie este independentă de variabila timp, dar depinde de un parametru temporal, τ şi astfel regimul realizat poate fi denumit regim covasistaţionar de difuziune;
- intensitatea medie a curentului faradaic de difuziune de numărul de electroni schimbaţi în procesul de electrod, z; de coeficientul de difuziune, D; şi de parametrii caracteristici ai capilarei (q şi τ). Întrucît D este o funcţie de temperatură, măsurările polarografice trebuiesc efectuate termostatat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

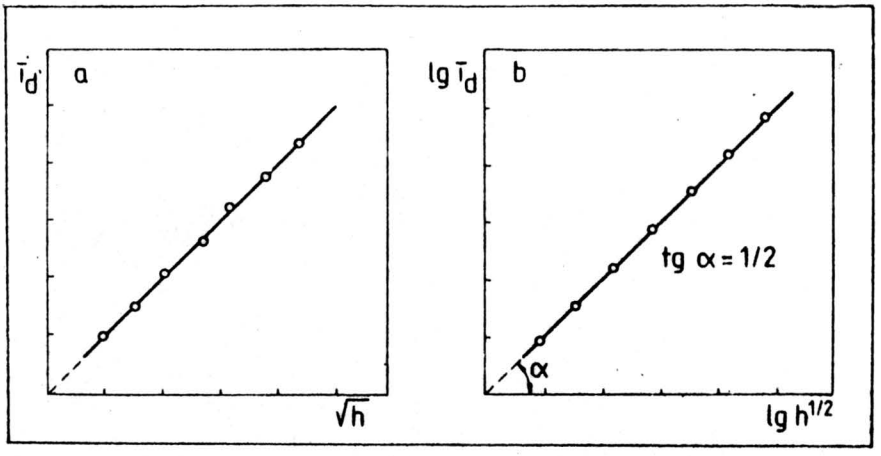


Figura 3.9 - Reprezentarea grafică a dependenţelor: (a) $i_d = f(h^{1/2})$ şi (b) lg i_d = f(lg $h^{1/2}$)

B - Curentul capacitiv. Limita de detecţie în polarografie

Experimental s-a constatat că în soluţii lipsite de substanţe electroactive, intensitatea curentului de electroliză nu este riguros nulă, deşi este foarte mică. În absenţa speciei electroactive, sarcina electrică nu poate traversa interfaţa prin transfer electronic, caz în care comportarea interfeţei electrod- soluţie trebuie să rămînă analogă cu cea a capacităţii electrice. O capacitate electrică este un element liniar de circuit electric a cărui capacitate este guvernată de relaţia:

$$C = Q/\Delta V \qquad (3.52)$$

unde: Q reprezintă cantitatea de electricitate exprimată în coulombi, C, capacitatea condensatorului considerat, exprimată în farazi, iar ΔV reprezintă diferenţa de potenţial dintre armături. Pentru condensatorul plan:

$$C = \varepsilon . A/d \qquad (3.53)$$

unde ε este permitivitatea electrică a mediului; A este suprafaţa electrodului; d este distanţa dintre armături. Din relaţia (3.52) şi (3.53) rezultă că sarcina acumulată poate fi exprimată prin relaţia (3.54):

$$Q = \Delta V . \varepsilon . A/d \qquad (3.54)$$

cu $A = 0{,}85\ q^{2/3} t^{2/3}$. Se poate vedea că sarcina acumulată este variabilă în timp, $Q \approx t^{2/3}$, lucru care presupune apariţia în circuitul polarografic a unui curent, i_c, denumit **curent de încărcare** sau **curent capacitiv**

$$i_c = dQ/dt \approx t^{2/3}, \qquad (3.55)$$

iar valoarea medie a intensităţii acestui curent va fi:

$$i_c = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} i_c\, dt = \frac{3}{2} i_c(\tau) \qquad (3.56)$$

unde $i_c(\tau)$ este valoarea minimă a intensităţii curentului capacitiv, adică valoarea căpătată de aceasta la sfîrşitul timpului de viaţă al picăturii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De fapt sarcina unui condensator constă dintr-un exces de electroni pe o armătură a acestuia şi un deficit de electroni pe celalată. Interfaţa electrod-soluţie poate fi descrisă într-o manieră similară. La un potenţial dat aplicat electrodului, va exista o sarcină pe efectrod, q_{el} şi o sarcină în soluţie imediat în vecinătatea electrodului, q_s. Sarcina din soluţie este caracterizată printr-o orientare specifică a anionilor şi cationilor faţă de suprafaţa electrodului. Dacă electrodul este încălcat negativ sau pozitiv depinde de semnul potenţialului aplicat electrodului, oricum totdeauna $q_{el}=-q_s$. Capacitatea interfeţei electrod-soluţie este o funcţie de potenţial. Sarcina electrică pe electrod reprezintă un exces sau un deficit de electroni. Sarcina din soluţie este realizată dintr-un exces fie de cationi fie de anioni în vecinătatea electrodului. Totalitatea speciilor chimice încărcate electric şi a ionilor din intefaţa metal-soluţie poartă denumirea de **strat dublu electric** şi reprezintă un domeniu important de studiu al electrochimiei.

Pentru un electrod de arie A, crescător în timp, sarcina q necesară aducerii stratului dublu electric la orice valoare a potenţialului ε, este descrisă de relaţia (3.57):

$$q=C'_{F(E)}.A(\varepsilon_m-\varepsilon), \qquad (3,57)$$

unde $C'_{F(E)}$ este capacitatea stratului dublu electric pe unitatea de suprafaţă, iar ε_m este potenţialui pentru care q=0

Pe parcursul timpului de viaţă al oricărei picături de mercur a electrodului picător, variaţia potenţialului în polarografia clasică, chiar dacă se aplică cu instrumente moderne, este atît de mică încît potenţialul poate fi considerat constant. Întrucît i=dq/dt, valoarea intensităţii curentului de sarcină la un moment dat t, este dată de ecuaţia:

$$i_c=C_{F(E)}.dA/dt(\varepsilon_m-\varepsilon) \qquad (3.58)$$

Din această ecuaţie se poate observa că i_c este pozitiv cînd potenţialul aplicat electrodului picător de mercur este mai negativ decît ε_m, este nul cînd $\varepsilon_m=\varepsilon$ şi negativ cînd $\varepsilon > \varepsilon_m$ (figura 3.10).

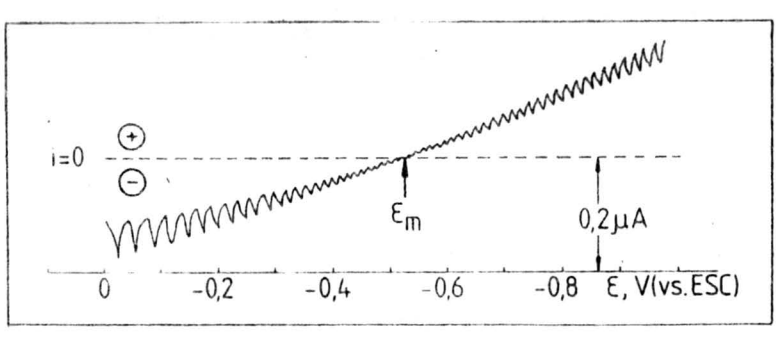


Figura 3.10 - Polarograma reprezentînd intensitatea curentului de încărcare (capacitiv), obţinută în NaF 1M.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Curentul capacitiv este un curent nefaradic, adică un curent care nu ascultă de legile electrolizei. Pentru a menține $\Delta\varepsilon$ =constant, este nevoie de un pompaj continuu de sarcini electrice, lucru realizat de către sursa de curent continuu din circuitul polarografic. În prezența unor specii electroactive pe lîngă transformarea electrochimică a acestora are loc și încărcarea continuă a stratului dublu electric provocată de variația suprafeței electrodului. Ca urmare, intensitatea totală a curentului care traversează celula polarografică rezultă din măsurarea a doi termeni, i_f și i_c, unde $i_f \sim i_d \sim t^{1/6}$ și $i_c \sim t^{-1/3}$ (vezi figura 3.11), deci:

$$I_{tot.} = I_f + I_c \qquad (3.59)$$

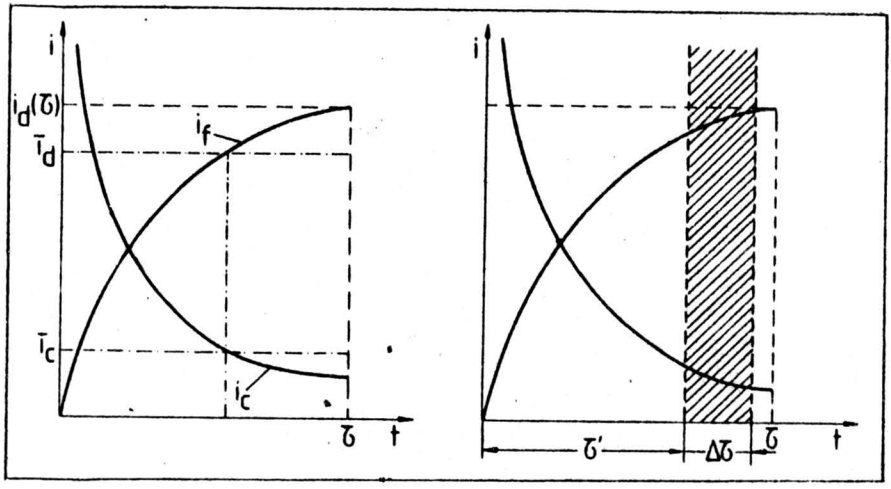


Figura 3.11 - Variația intensității curentului faradaic, I_f și a curentului capacitiv I_c pe durata de viață a unei picături (a) și măsurarea intensității curentului polarografic în polarografia cu eșantionare

cu: $$i_d = 6/7\ i_d(\tau) = 0{,}627\ zFD^{1/2}q^{2/3}\tau^{1/6}C^0 \qquad (3.60)$$

și $$i_c = 3/2\ i_c(\tau) = 0{,}85C_{Integral}(\varepsilon_m - \varepsilon)q^{2/3}\tau^{-1/3} \qquad (3.61)$$

La concentrații foarte mici ale analitului, i_d are valori comparabile cu i_c. Determinări analitice se pot realiza în condiții favorabile sau foarte bune numai dacă $i_d \geq i_c$.

Limita de detecție polarografică reprezintă concentrația minimă de analit pentru care mai este satisfăcută relația $i_d \geq i_c$, stabilită a fi în jur de 1.10^{-5}mol.dm.$^{-3}$. Intensitățile curenților i_d și i_c variază în timp după legi diferite (vezi figura 3.11.a), lucru care stă la baza separării celor doi curenți. Dacă măsurarea intensității curentului polarografic se face către sfîrșitul timpului de viață al picăturii pe un interval $\Delta\tau$ (vezi figura 3.11.b) atunci cînd curentul faradaic tinde către valoarea sa maximă, iar cel capacitiv către valoarea sa

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

minimă, atunci ne aflăm în cadrul polarografiei cu eşantionare, unde raportul i_d/i_c este mai mare decît în polarografia clasică, $(i_c)_\tau < (i_d)_\tau$, iar limita de detecţie în aceste condiţii este 5.10^{-6}mol.L^{-1}.

O a doua consecinţă a prezenţei curentului capacitiv, i_c, o constituie abaterea formei curbei polarografice de la forma ideală (vezi figura 3.12)

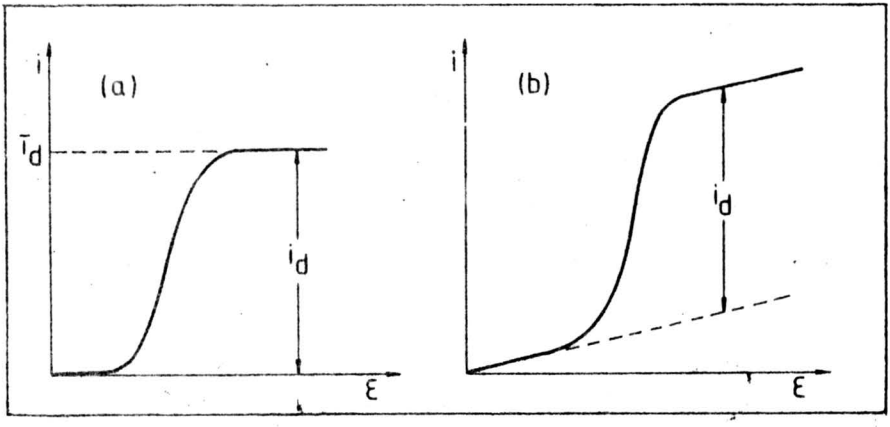


Figura 3.12 - Deformarea curbei polarografice datorită prezenţei curentului capacitiv, (a) forma ideală şi (b) forma reală)

Maxime polarografice. Ecuaţiile lui Ilkovic sînt valabile în soluţii staţionare. Uneori, în mod spontan se produce convecţia soluţiei aflate în imediata vecinătate a electrodului, cauzele fiind insuficient elucidate (probabil distribuţia neuniformă a tensiunilor superficiale pe suprafaţa picăturii). În consecinţă convecţia spontană intensifică transferul de masă, lucru care are ca rezultat creşterea intensităţii curentului mult mai puternic decît în absenţa convecţiei, creştere care nu este conformă cu ecuaţia lui Ilkovic, motiv pentru care în zona curenţilor limită, i_d, unda polarografică prezintă maxime. Din punctul de vedere al formei şi al zonei de apariţie pe curba $i=f(\varepsilon)$, maximele polarografice pot fi:

- de ordinul I (figura 3.13.a) de formă ascuţită (curba întreruptă) care este situat în porţiunea ascendentă a curenţilor limită de difuziune;
- de ordinul al II-lea (figura 3.13.b) de formă mai lărgită (curba întreruptă) care este situat în regiunea curenţilor limită de difuziune.

Prezenţa acestor maxime pe polarograme împiedică evaluarea corectă a parametrilor undei polarografice. Înlăturarea sau minimalizarea apariţiei acestor maxime se poate realiza adăugînd soluţiei supuse măsurărilor polarografice substanţe superficial active la concentraţii minime ca gelatină (care este instabilă în timp), polietilen-glicoli, detergenţi neionici, sau folosind drept electroliţi indiferenţi săruri cuaternare de amoniu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

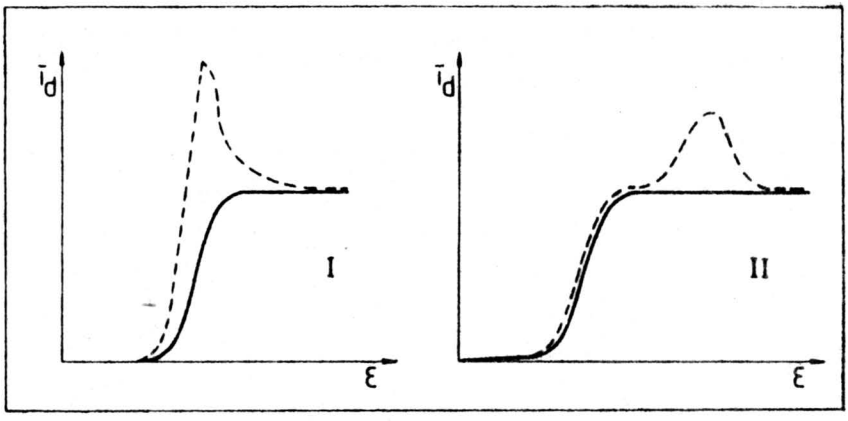


Figura 3.13 - Tipuri de maxime polarografice

3.1.3. Ecuaţia curbei polarografice în curent continuu cu curent limită controlat de difuzie

Pentru un proces reversibil de electrod, forma curbei polarografice $I=f(\varepsilon)$ la toate valorile de potenţial dintr-un anumit domeniu de potenţiale aplicate electrodului picător de mercur, poate fi obţinută combinarea ecuaţiilor lui Ilkovic şi Nernst. De exemplu, dacă specia chimică A este redusă reversibil pe suprafaţa electrodului picător la specia B, ca de exemplu:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(amalgam), \qquad (3.62)$$

sau

$$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}, \qquad (3.63)$$

sau, în general:

$$A^{z+} + ze \rightleftharpoons B \text{ (proces catodic, curent pozitiv)}, \qquad (3.64)$$

atunci ecuaţia lui Nernest se scrie astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^R + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A^{z+}]_{el}}{[B]_{el}} \qquad (3.65)$$

Luînd în consideraţie difuzia către electrod a speciei A, atunci din ecuaţia lui Ilkovic rezultă:

$$i = 0{,}732\ zF([A]_0 - [A]_{el})DA^{1/2}q^{2/3}.t^{1/6} =$$

$$= i_d - 0{,}732\ zF\ [A]_{el}.DA^{1/2}q^{2/3}.t^{1/6} \qquad (3.66)$$

$$[A^{z+}]_{el} = (i_d - i)/(0{,}732\ zFDA^{1/2}q^{2/3}t^{1/6}) \qquad (3.67)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ca urmare a producerii reacţiei de electrod considerate (3.64) specia B, este produsă prin reducerea speciei A^{z+}, aceasta poate difuza fie spre mercur pentru a forma amalgam. În ambele cazuri:

$$i=0,732\ zF([B]_{el}-[B]_0)D_{B1/2}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \qquad (3.68)$$

dar $(B)_0=0$, astfel încît:

$$[B]_{el}=i/(0,732\ zFD_{B1/2}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}) \qquad (3.69)$$

Deoarece coeficienţii de difuzie ai formelor exidată şi redusă sînt adesea aproximativ egale şi în plus apar ca raport al rădăcinilor pătrate $(D_A/D_B)^{1/2}$ şi poate fi egalat cu unitatea, atunci substituind ecuaţiile (3.67) şi (3.69), în ecuaţia (3.65), se obţine:

$$\varepsilon=\varepsilon^0+\frac{RT}{zF}\ln\frac{(i_d-i)}{(i)}+\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{1/2} \qquad (3.70)$$

de unde:

$$\varepsilon=\varepsilon^0+\frac{RT}{zF}\ln\frac{(i_d-i)}{(i)} \qquad (3.71)$$

Atunci cînd $i=i_d/2$, $\varepsilon=\varepsilon_{1/2}$, rezultînd astfel că $\varepsilon_{1/2}=\varepsilon_0$ şi deci:

$$\varepsilon=\varepsilon_{1/2}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{(i_d-i)}{(i)} \qquad (3.72)$$

Ecuaţia (3.72) reprezintă ecuaţia undei de reducere reversibilă în polarografia clasică, ecuaţie care a fost dedusă pentru prima dată de către Heyrowsky şi Ilkovic. Reprezentînd grafic ecuaţia (3.72) se obţine curba $i=f(\varepsilon)$, pentru un proces reversibil de electrod pe suprafaţa electrodului picător, de mercur, cunoscută sub denumirea curentă de **polarogramă**, a cărei formă este prezentată în figura 3.14. Polarograma prezintă trei regiuni distincte: I, II şi III.

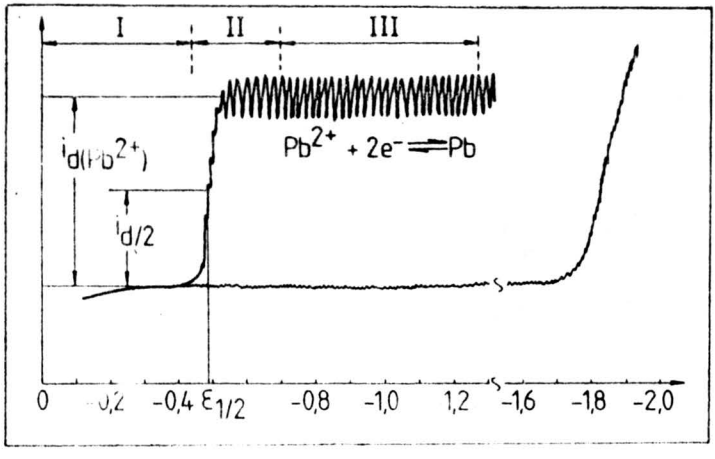


Figura 3.14 - Polarograma obţinută pentru reducerea Pb^{2+} 1.10^{-3}mol.L^{-1} în KCl 0,1mol.L^{-1}, dezoxigenată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, în regiunea I, reacţia cu transfer de sarcină, deci de reducere a speciei Pb^{2+}, decurge cu o viteză extrem de mică, iar curentul observat (denumit şi curent rezidual) se datorează unor procese secundare. Regiunea II corespunde unor valori ale potenţialului pentru care reacţia cu transfer de sarcină decurge cu viteză semnificativă. La valori ale potenţialului corespunzătoare porţiunii III, se observă curentul limită de difuziune.

Caracteristicile primare ale unei polarograme, ca şi în cazul curbelor $i=f(\varepsilon)$ obţinute în condiţiile regimului staţionar de difuziune sînt: **curentul limită de difuzie**, i_d şi **potenţialul de semiundă**, $\varepsilon_{1/2}$. Determinarea curentului limită de difuziune se face pe cale grafică folosind metoda tangentelor (figura 3.15). Determinarea potenţialului de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, se face de asemenea pe cale grafică folosind metoda tangentelor. Potenţialul de semiundă, pentru procese reversibile de electrod avînd o valoare apropiată de potenţialul standard al cuplului din care face parte specia elecactivă, reprezintă o caracteristică calitativă a acesteia şi poate fi folosită în scopul identificării speciei analizate (vezi tabelul 3.1). Din ecuaţia 3.72 rezultă că o reprezentare grafică $\varepsilon=f(\log((i_d-i)/i))$, va fi liniară cu o pantă 2.303 RT/zF. Cînd $i=i_d/2$, $\log((i_d-i)/i)=0$ şi $\varepsilon=\varepsilon_{1/2}$.. Astfel, o reprezentare grafică de acest gen (figura 3.16) se utilizează

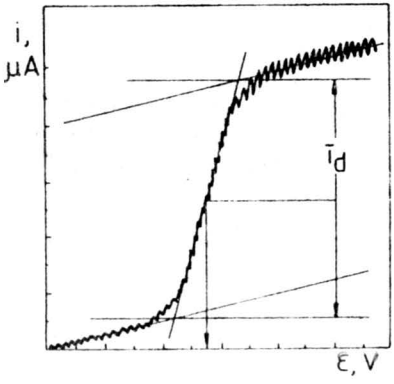


Figura 3.15 - Determinarea caracteristicilor unei polarograme prin metoda tangentelor

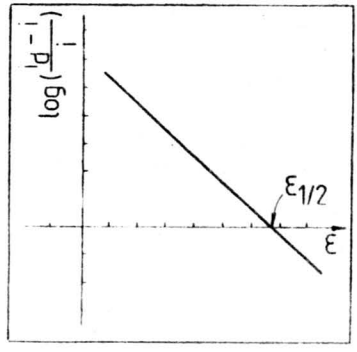


Figura 3.16 - Analiza logaritmică a unei curbe polarografice

frecvent pentru a stabili reversibilitatea sau inversibilitatea proceselor de electrod şi pentru a determina $\varepsilon_{1/2}$. Potenţialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ poate fi considerat constant şi independent de concentraţia speciei electroactive pentru această clasă de procese de electrod.

La analiza unei soluţii necunoscute, de exemplu, una care se presupune că conţine Pb^{2+}, ideal este ca în plus faţă de simpla măsurare a curentului limită de difuzie, i_d, şi se determină concentraţia, şi ca o parte a procedeului global de evaluare, se poate opta ca atît $\varepsilon_{1/2}$ cît şi panta dreptei de analiză logaritmică să fie aceeaşi ca pentru o soluţie de compoziţie şi concentraţie cunoscute. Oricum, reprezentarea grafică a unui număr mare de curbe de analiză logaritmică este totuşi un procedeu plictisitor şi mare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

consumator de timp. Un procedeu eficace il reprezintă totuşi simpla măsurare a diferenţei $\varepsilon_{1/4} - \varepsilon_{3/4}$ din polarogramă cînd $\varepsilon_{1/4}$ şi $\varepsilon_{3/4}$ corespund valorilor lui ε la $1/4.i_d$ şi $3/4.i_d$

Întrucît:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + 2.303\ (RT/zF)\ \log((i_d - i)/i) \qquad (3.73)$$

$$\varepsilon_{1/4} = \varepsilon_{1/2} + 2.303\ (RT/zF) \log 3 \qquad (3.74)$$

$$\varepsilon_{3/4} = \varepsilon_{1/2} + 2.303\ (RT/zF) \log(1/3), \qquad (3.75)$$

atunci: $\varepsilon_{1/2} - \varepsilon_{3/4} = 2{,}303\ (RT/zF) \log 3 = 0{,}95.2{,}303\ RT/zF$ (3.76)

şi este similar cu panta dreptei de analiză logaritmică. Mulţi cercetători au tabelat valorile pentru $\varepsilon_{1/4} - \varepsilon_{3/4}$, în locul valorilor pantei dreptei de analiză logaritmică.

Pentru un proces reversibil de oxidare

$$B \rightleftharpoons A + ze, \qquad (3.77)$$

se poate arăta, asemănător unui proces de reducere, că

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} - (RT/zF) \ln((I_d - i)/i) \qquad (3.78)$$

unde i şi I_d sînt acum negative şi sînt valabile criterii similare pentru reversibilitate bazate pe graficele de analiză logaritmică şi diferenţele $\varepsilon_{1/4} - \varepsilon_{3/4}$.

Dacă atît specia A cît şi specia B sînt prezente iniţial în masa soluţiei, rezultă că:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + (RT/zF) \ln((i_d - i)/(i - I_d)) \qquad (3.79)$$

Tabelul 3.1 - Potenţialele de semiundă selectate din literatură pentru diferite specii ionice anorganice

Ionul	Electrolitul suport	$\varepsilon_{1/2}$, Volţi vs. ESC
As^{3+}	H_2SO_4 1M	-0,43; -0,81
	NaOH 1M	-0,30
	H_2SO_4-NaCl	-0,20
As^{5+}	$HClO_4$-pirogalol	-0,11
Bi^{3+}	HCl 1M	-0,09
	Tartrat (pH=4.40)	-0,14
	NH_4 Citrat (pH=3,00	-0,19
Cd^{2+}	NH_4 citrat (pH=3,00)	-0,63
	Acetat (pH=4,5)	-0,65
	HCl 1M	-0,64
	NH_4 Tartrat (pH=9,00)	-0,69
Co^{2+}	NH_3-NH_4Cl	-1,30
	Py-HCl	-1,06
	$CaCl_2$ 5M	-0,82
	NH_4 citrat (pH=9,00)	-1,39
Cr^{3+}	KSCN (pH=3,20)	-0,75
Cr^{6+}	NH_3-NH_4Cl	-0,30
	NaOH 1M	-0,84
	NH_4 tartrat (pH=9,00)	-0,24
Cu^{+}	NH_3-NH_4Cl	(-0,22); (-0,50)
Cu^{2+}	NH_4 citrat (pH=3,00)	-0,06
	Acetat (pH=4,50)	-0,07
	HCl 1M	-0,22
	NH_4 tartrat (pH=9,00)	-0,36
Eu^{3+}	NH_4Cl	-0,37

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ionul	Electrolitul suport	$\varepsilon_{1/2}$, Volți vs. ESC
Fe^{2+}	Oxalat (pH=4,00)	-0,23
	$Na_4P_2O_7$ (pH=9,00)	-0,37
Fe^{3+}	$Na_4P_2O_7$ (pH=9,00)	-0,99
Ga^{3+}	NaSCN 1M (pH=2,00)	-0,83
Ge^{3+}	HCl 6M	-0,45
In^{3+}	Acetat (pH=4,50)	-0,71
	HCl 1M	-0,56
Li^{+}	TBAOH 0,1M	-2,23
Mn^{2+}	NH_3-NH_4Cl	-1,66
	NH_4 Tartrat (pH=9,00)	-1,56
Mo^{6+}	HCl 0,3M	-2,26; -0,63
	H_3 Citrat	+0,04; -0,44
Na^{+}	TBAOH 0,1M	-2,12
Nb^{5+}	HCl 8M	-0,46; -0,70
Ni^{2+}	NH_3-NH_4Cl	-1,10
	NH_4 Tartrat	-0,98
	Piridină 0,1M; Piridină+HCl 0,1M	-0,75
NH_2OH	NaOH 1M	-0,43
N_3^-	KNO_3 0,1M	+0,25
NO_2^-	Difenilamină (DPA)-NaSCN 0,01M	-0,54
	Acid citric 2M+NaOH la pH=9,75	-0,04
	KCl 0,2M-Acid acetic 0,1M	-0,98
NO_3^-	KCl 0,2M-Acid acetic 0,1M+u6+20ppm	-0,98
O_2	KNO_3 0,1M	-0,05; -0,90
Pb^{2+}	Acid citric 0,1M+NH_4OH la pH=3	-0,48
	Na Acetat 0,1M+Acid acetic 0,1M	-0,50
	HCl 1M	-0,44
	NH_4 Tartrat	-0,52
Pd^{2+}	NH_3-NH_4Cl	-0,75
Rd^{3+}	N Hidroxid de tetrabutil amoniu 0,1M	-2,03
Rh^{3+}	NH_3-NH_4Cl	-0,90
Ru^{4+}	$HClO_4$	0; -0,02; -0,34
S^{2-}	NaOH	-0,78
Sb^{3+}	HCl 6M	-0,23
	HCl 1M	-0,15
Sb^{5+}	HCl 6M	-0,23
Sn^{2+}	HCl 1M	(-0,10); -0,47
	Acid citric 0,1M+NH4Cl01M	(-0,21); -0,54
	Acid tartric 0,1M+NH4OH la pH=9	(-0,53); -0,77
	NaOH 0,1M	(-0,73); -1,20
Sn^{4+}	HCl 1M	-0,10; -0,47
	HCl-NH_4Cl	-0,25; -0,52
Se^{4+}	HCl 1M	-0,10; -0,40
SO_3^{2-}	NaAcetat 0,1M+Acid acetic la pH=5	-0,62
$S_2O_3^{2-}$	NaAcetat 0,1M+Acid acetic la pH=5	-0,21
Te^{4+}	Acid tartic, sol.sat.	-0,44
	NH_3-NH_4Cl	-0,67
Ti^{3+}	Acid tartric, sol.sat.	-0,44
Ti^{4+}	HCl 0,1M	-0,81
Tl^{+}	NaAcetat 0,1M+Acid acetic 0,1M+EDTA	-0,47
	HCl 0,1M	-0,48
	NaAcetat 0,1M+Acid acetic	
U^{6+}	HCl 0,1M	-0,18; -0,94
V^{5+}	H_2SO_4+KSCN 0,1M	-0,52
W^{6+}	HCl 10M	0; -0,60
Zn^{2+}	Acid citric 0,1M+NH_4OH la pH=3	-1,05

Ecuația (3.79) încorporează cele două cazuri speciale reprezentate prin ecuațiile (3.77) și (3.78). Dacă B lipsește, I_d=0 și ecuația (3.79) devine (3.72), iar dacă A lipsește, i_d=0 și ecuația (3.79) devine (3.78). Definiția fundamentală a reversibilității este incorporată și în această discuție. Astfel,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aceeași valoare $\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0$, se obține fie dacă se studiază procese de reducere fie de oxidare și dacă ambele sînt prezente în soluție se observă doar o undă. În polarografia clasică componenta catodică a acestei unde, prin convenție caracterizată de curentul limită de difuzie catodic, i_d, considerat pozitiv, iar componenta anodică caracterizată de curentul limită de difuzie anodic, I_d, considerat negativ.

Pentru procese ireversibile de electrod ecuația lui Nernst nu mai este valabilă și trebuie utilizată calea cinetică. Astfel, pentru o reacție de reducere ireversibilă de tipul:

$$A + ze \longrightarrow B, \tag{3.80}$$

și utilizînd curenți limită medii, ecuația curbei $i=f(\varepsilon)$, în aceste condiții este de forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 = \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{\frac{i_d - i}{i}\right\} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{0{,}886 k_s \left(\frac{t}{D}\right)^{1/2}\right\} \tag{3.81}$$

pentru care

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{0{,}886 k_s \left\{\frac{t}{D}\right\}^{1/2}\right\} \tag{3.82}$$

și

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{\frac{i_d - i}{i}\right\} \tag{3.83}$$

În ecuațiile (3.81)-(3.83), intensitatea curentului polarografic, i nu mai este constrolată numai de difuzie, deoarece este determinată de viteza transferului de sarcină. oricum, și în acest caz, curentul limită are valoarea controlată de difuzie.

Punînd condiția ca coeficientul transferului de sarcină să fie independent de potențial, reprezentarea grafică a curbei de analiză logaritmică va fi o dreaptă a cărei pantă este mai mare decît în cazul proceselor reversibile, deoarece α este cuprins între 0 și 1. Similar, valorile $\varepsilon_{1/4} - \varepsilon_{3/4}$ sînt mai mari decît cele pentru procese reversibile. De notat că $\varepsilon_{1/2}$ în cazul proceselor ireversibile este funcție de timpul de picurare al electrodului picător de mercur.

Spre deosebire de situația prezentată pentru procesele reversibile unde versiunile curentului mediu și maxim ale curbelor $i=f(\varepsilon)$ sînt analizate, pentru procesele ireversibile sînt necesare alternative ale relațiilor de bază, de exemplu ecuația curentului mediu, mai utile sînt expresiile intensității curenților la sfîrșitul timpului de viață al picăturii.

În termenii curenților maximi, expresiile (3.81)-(3.83) devin:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0{,}916 \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{\frac{i_d - i}{i}\right\} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{1{,}359 k_s \left\{\frac{t}{D}\right\}^{1/2}\right\} \tag{3.84}$$

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln\left\{1{,}359 k_s \left\{\frac{t}{D}\right\}^{1/2}\right\} \tag{3.85}$$

și

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{0{,}916 RT}{\alpha z F} \ln\left\{\frac{i_d - i}{i}\right\} \tag{3.86}$$

Pentru cazul proceselor cvasireversibile, corespunzătoare valorilor intermediare ale constantei de viteză a transferului de sarcină, nu este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

disponibilă o soluție simplă în prezent, dar cum se poate constatat, o reprezentare grafică $\varepsilon = f\left\{\log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)\right\}$ în condiții asemănătoare poate fi obținută, cu o pantă cuprinsă între 2,303RT/zF și 2,303RT/α zF. În consecință, reprezentările grafice logaritmice sînt larg utilizate pentru a stabili reversibilitatea sau ireversibilitatea proceselor de electrod (figura 3.17)

Trebuie notat că în ciuda faptului că majoritatea sistemelor reversibile sînt de tipul

$$A \underset{-ze}{\overset{+ze}{\rightleftharpoons}} B, \qquad \textbf{(3.87)}$$

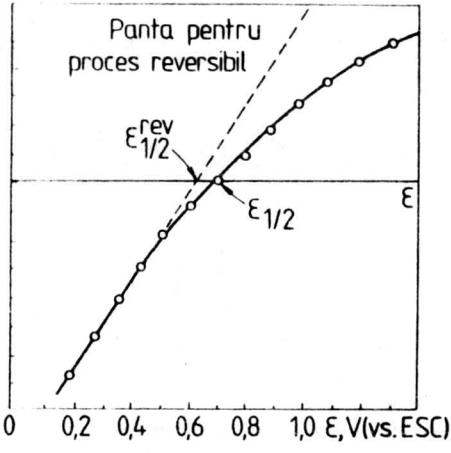


Figura 3.17 - Analiza logaritmică pentru polarograma obținută la reducerea cvasi-reversibilă a unui ion M^{2+}

unde A și B sînt solubile în soluție sau în mercur, s-au găsit și alte stoechiometrii decît cea 1:1 și sînt posibile și alte reprezentări logaritmice decît $\varepsilon = f\left\{\log\left(\frac{i_d - i}{i}\right)\right\}$. Ori, cînd apar stoechiometrii variate în etapa transferului de sarcină, ecuația lui Nernst este modificată și astfel forma curbei polarografice în curent continuu nu mai poate fi tratată conform ecuației (3.79). Utilizarea în scopuri de rutină a reprezentărilor grafice $\varepsilon = f \log\left\{\frac{i_d - i}{i}\right\}$ a determinat o serie de autori să dea informații greșite despre reversibilitatea proceselor de electrod. În particular, dacă electrodul de mercur însăși este implicat în etapa transferului de sarcină, apar diferite tipuri de stoechiometrii. De exemplu, oxidarea mercurului în prezența ionilor clorură, bromură, iodură, xantat și a altor specii în solvenți neapoși, poate apărea în două etape, ca în figura 3.18, cele două unde corespund următoarelor echilibre:

$$Hg + 3X^- \rightleftharpoons HgX_3^- + 2e^- \text{ (unda 1)} \qquad \textbf{(3.88)}$$

$$2HgX_3^- + Hg \rightleftharpoons 3HgX_2 + 2e^- \text{ (unda 2)} \qquad \textbf{(3.89)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

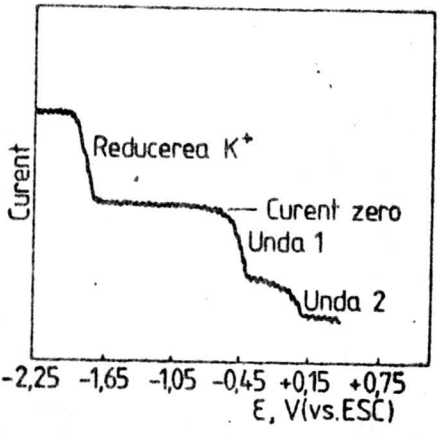


Figura 3.18 - Polarograma în curent continuu pentru o - butilxantat de potasiu (1.10^{-2}mol.L^{-1} în acetonă)

Specia X difuzează către electrod și la scrierea ecuației lui Nernst pentru unda 1, faptul că activitatea mercurului este egală cu unitatea și sînt implicați 3 moli din specia X, trebuie luat în considerație. Potențialul la EPM pentru unda 1, ε_1 este descris de ecuația:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 = \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{[HgX_3^-]_{el}}{[X^-]^3_{el}} \right\} \qquad (3.90)$$

și pentru unda 2:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{[HgX_3^-]^3_{el}}{[HgX_3^-]^2_{el}} \right\} \qquad (3.91)$$

Deci, ecuațiile pentru cele două unde pot fi scrise sub forma:

$$\varepsilon_1 = C_1 + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{i}{(i_d - i)^3} \right\} \qquad (3.92)$$

$$\varepsilon_2 = C_2 + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{i^3}{(i_d - i)^2} \right\} \qquad (3.93)$$

cu C_1 și C_2 constante. Rezolvînd pentru $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$ și combinînd rezultatul cu ecuația lui Ilkovic, se obține că $\varepsilon_{1/2}$ este o funcție de concentrație, spre deosebire de expresiile anterioare:

$$\varepsilon_{1,1/2} = k_1 - \frac{RT}{F} \ln [X^-] \qquad (3.94)$$

$$\varepsilon_{2,1/2} = k_2 - \frac{RT}{F} \ln [X^-] \qquad (3.95)$$

cu k_1 și k_2 = constant.

Astfel, reprezentările grafice $\varepsilon + f \log \left\{ \frac{i}{(i_d - i)^3} \right\}$ și $\varepsilon = f \log \left\{ \frac{i^3}{(i_d - i)^2} \right\}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sînt liniare avînt panta 2,303 RT/2F şi respectiv 2,303 RT/F şi mai curînd aceste reprezentări grafice, decît cele de tipul $\varepsilon = f\log\left\{\frac{i_d - i}{i}\right\}$, vor fi cele necesare pentru a stabili reversibilitatea proceselor de electrod. Mai mult, valorile $\varepsilon_{1/4} - \varepsilon_{3/4}$ vor fi acum 2,303RT/2Flog81 pentru unda 1 şi 2,303RT/zF.log243 pentru unda 2. Aceasta ilustrează faptul că valorile $\varepsilon_{1/4} - \varepsilon_{3/4}$ mai mari decît 2,303RT/zF.log.9 nu este necesar să fie o indicaţie a ireversibilităţii aşa cum s-a propus uneori. În final, se poate arăta că o creştere de zece ori a concentraţiei lui X, valoarea lui $\varepsilon_{1/2}$ a undei 1 va deveni cu (2,303RT/F) volţi mai negativă. Pe de altă parte, unda 2 se va deplasa cu 2,303RT/F volţi în direcţia opusă. Prin urmare, undele vor deveni mai separate cu cît concentraţia este mai mare, iar dependenţa lui $\varepsilon_{1/2}$ de concentraţie nu trebuie să fie în mod necesar un criteriu al ireversibilităţii dacă procesul de electrod are stoechiometria acestor două exemple.

Deşi graficele de analiză logaritmică şi criteriile de diagnosticare înrudite pentru stabilirea reversibilităţii sau ireversibilităţii unui proces de electrod sînt extrem de utile şi larg utilizate în practică, metoda cea mai puţin ambiguă pentru stabilirea reversibilităţii este aceea de a studia polarografia produsului procesului de electrod. În exemplul anterior, complexul HgX_3^- va da o undă de oxidare corespunzătoare echilibrului:

$$2HgX_3^- + Hg \rightleftharpoons 2HgX_2 + 2e, \qquad (3.96)$$

şi o undă corespunzătoare echilibrului:

$$HgX_3^- + 2e \rightleftharpoons Hg + 3X^- \qquad (3.97)$$

dacă sistemul este reversibil atît chimic cît şi electrochimic. Pe de altă parte, HgX_2 dă două unde de reducere, acestea fiind reversul undelor anterioare 1 şi 2. La concentraţii egale, valorile $\varepsilon_{1/2}$ pentru X^-, HgX_3^- şi HgX_2 vor fi aceleaşi.

Un alt exemplu de procese reversibile de electrod cu valori ale lui $\varepsilon_{1/2}$ dependente de concentraţie este dat de sistemele în care produsul procesului de electrod este insolubil. În mediu apos, oxidarea ionului clorură la electrozii de mercur produce calomel insolubil:

$$2Cl^- + 2Hg \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e \qquad (3.98)$$

Întrucît activitatea Hg_2Cl_2 poate fi considerată egală cu unitatea:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F}\ln [Cl^-]el \qquad (3.99)$$

Astfel, scriind ecuaţiile procesului de electrod în etapa:

$$2Hg \overset{-2e^-}{\rightleftharpoons} Hg^{2+} + 2Cl^- \overset{k_s}{\rightleftharpoons} Hg_2Cl_2, \qquad (3.100)$$

unde k_s este produsul de solubilitate, se demonstrează că ecuaţia (3.99) este echivalentă cu:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{RT}{F}\ln k_s - \frac{RT}{F}\ln [Cl^-] \qquad (3.101)$$

care este ecuaţia pentru potenţialul electrodului de calomel. Substituirea ecuaţiei lui Ilkovic conduce la:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon = const - \frac{RT}{F} \ln(i - i_d) \qquad (3.102)$$

şi

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln\left\{\frac{[Cl^-]}{2}\right\} \qquad (3.103)$$

Potenţialul de semiundă este deci o funcţie de concentraţia clorurii, dar spre deosebire de procesele ireversibile de electrod, este intependent de timpul de picurare, viteza de curgere a mercurului şi de înălţimea coloanei de mercur.

În altă ordine de idei, deplasarea potenţialului de semiundă sub acţiunea agenţilor complexaţi ai speciei electroactive, constituie o cale de acces în determinarea constantelor de stabilitate. În acest caz, determinarea potenţialului de semiundă sub influenţa agenţilor complexaţi trebuie făcută cu o precizie mai mare iar determinările necesită o serie de precauţii de ordin experimental. Astfel, într-o celulă polarografică cu doi electrozi (catod de mercur picător şi anod constituit dintr-un strat de mercur cu suprafaţa mare) există totdeauna o cădere de tensiune oh mică, iR, datorată rezistenţei electrice R a soluţiei, potenţialul real al electrodului este inferior valorii absolute impuse de instrument (potenţiostat). Curentul polarografic care străbate celula polarografică fiind variabil de-a lungul polarogramei, căderea chimică iR va fi şi ea variabilă şi deci polarograma înregistrată va fi deformată. Pentru a obţine o polarogramă neafectată de influenţa căderii de tensiune se folosesc celule cu trei electrozi, în care, pe lîngă anod şi catod se mai introduce un al treilea electrod care joacă rol de electrod de referinţă. Acesta este de obicei un electrod de calomel saturat, în raport cu care se măsoară potenţialul electrodului picător de mercur. Dar şi în cazul înregistrării polarogramei folosind o celulă cu trei electrozi, deşi polarograma este mult mai corectă, citirea potenţialului de semiundă direct pe curbă nu poate fi prea exactă. Pentru o mărire a preciziei în determinarea potenţialului de semiundă, se recomandă liniarizarea curbei $i=f(\varepsilon)$, folosind metoda celor mai mici pătrate şi analiza logaritmică.

3.1.4. Influenţa reacţiilor chimice asupra curentului de electroliză în polarografia în curent continuu

În polarografia în curent continuu, majoritatea aplicaţiilor analitice se bazează pe procese de electrod a căror curenţi limită sînt controlaţi de difuzie. Oricum, există multe cazuri în care înălţimea undei este determinată parţial sau total de viteza reacţiei chimice care produce o substanţă electroactivă în stratul de soluţie din jurul electrodului.

Astfel de procese de electrod frecvent nu sînt bine venite în aplicaţiile analitice. La elaborarea oricărei metode polarografice de analiză, este necesar să fie stabilită natura curentului polarografic şi acest lucru se realizează uşor pentru regiunea curentului limită de difuziune în polarografia în curent continuu, curenţii controlaţi cinetic prezintă o comportare diferită de cea descrisă anterior pentru cazul controlat de difuzie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anterior s-a stabilit expresia curentului de electroliză la electrodul picător de mercur şi au fost analizaţi parametrii experimentali care pot influenţa acest curent, deducîndu-se condiţiile care asigură reproductibilitatea determinărilor. Relaţiile care exprimă ecuaţiile lui Ilkovic nu ţin seama de influenţa vitezei reacţiei electrochimice care are loc la suprafaţa electrodului şi de viteza transportului prin difuzie a speciei electroactive spre electrod. Aşa cum s-a arătat anterior, în condiţiile experimentale impuse, transportul prin migrare şi convecţie nu se manifestă. Procesele de electrod pot fi însă perturbate dacă specia electroactivă care se reduce sau se oxidează pe electrod sau specia care se formează în urma reacţiei electrochimice sînt implicate în reacţii chimice secundare. O reacţie chimică competitivă cu reacţia electrochimică, poate să preceadă, să urmeze sau să se desfăşoare simultan cu reacţia electrochimică. Vor fi considerate pe rînd aceste situaţii, deducîndu-se influenţa lor asupra formei curbei polarografice.

a) Reacţia chimică competitivă precede reacţia electrochimică (Mecanism:CE)

Dacă specia Ox, care reduce pe electrodul picător de mercur se formează în soluţie în urma unei reacţii chimice anterioare reacţiei electrochimice:

$$A+B \rightleftharpoons Ox \qquad (3.104)$$

atunci echilibrul global poate fi formulat sub forma:

$$A+B \underset{\text{etapa C}}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} kOx+ze \underset{\text{etapa E}}{\overset{k'}{\rightleftharpoons}} Red \qquad (3.105)$$

în care k şi k' sînt constantele de viteză ale reacţiei chimice şi respectiv ale reacţiei electrochimice. Dacă se presupune că specia A este inactivă electrochimic (nu se reduce) în domeniul de potenţiale în care se reduce specia Ox, dar specia B este electroactivă în acest domeniu de potenţiale, iar specia A se află la o asemenea concentraţie în raport cu B încît speciile B şi Ox coexistă în soluţie. Un asemenea caz poate fi exemplificat prin reducerea formaldehidei în soluţii apoase, cînd aceasta poate exista în forma hidratată ca formă nereductibilă metilenglicolul, $H_2C(OH)_2$, şi ca formă reductibilă formaldehida $H_2C=O$ (vezi echilibrul 3.106). Alte exemple din această clasă le constituie reducerea acizilor slabi şi a anionilor lor (vezi echilibrul (3.107) precum şi

(3.106)

$$H_2C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2C = O + H_2O$$

reducerea unor complecşi metalici. (vezi echilibrele 3.108 şi 3.109)

(3.107)

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COO^- + H^+$$

$$Pb(OH)_p^{2-p} \rightleftharpoons Pb^{2+} + pHO^- \qquad (3.108)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb(Hg) \qquad (3.109)$$

Deci, pe suprafaţa electrodului picător de mercur se reduce doar specia B şi în plus se formează B. Astfel, cantitatea din specia B care este redusă şi deci curentul care se stabileşte în celula polarografică este funcţie de constanta de viteză a reacţiei chimice, k. În funcţie de raportul constantelor vitezelor reacţiei chimice şi reacţiei electrochimice, k/k', pot fi distinse trei situaţii distincte:

(a_1) Viteza reacţiei chimice este foarte mică în raport cu viteza reacţiei electrochimice (k<k'). În acest caz se petrece totul ca şi cum în soluţie există două specii electroactive care se reduc, conducînd la o polarogramă de

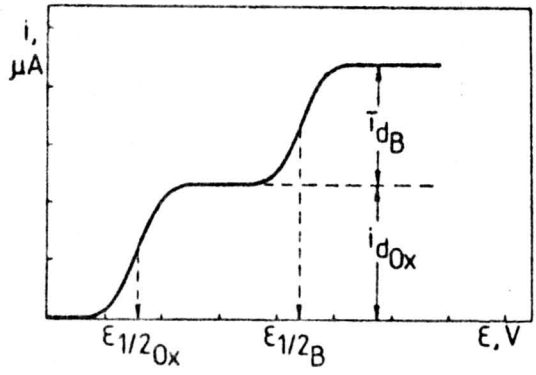


Figura 3.19 - Forma polarogramei pentru un proces de tip 3.105, în care k<<k'.

felul celei prezentate în figura 3.19. În acest caz se pot observa două unde polarografice care corespund reducerii speciilor Ox şi B, fiecare cu un curent proporţional cu concentraţia acestora.

Viteza reacţiei chimice fiind mică (foarte mică) în comparaţie cu viteza reacţiei electrochimice, echilibrul $A+B \rightleftharpoons Ox$ nu este deplasat practic spre dreapta în urma reacţiei electrochimice care diminuează concentraţia speciei Ox.

(a_2) Viteza reacţiei chimice este de acelaşi ordin de mărime cu viteza reacţiei electrochimice (k ≈ k'). În acest caz, pe măsură ce specia Ox este redusă, deci concentraţia sa scade, iar echilibrul $A+B \rightleftharpoons Ox$ se deplasează spre dreapta formîndu-se noi cantităţi de Ox chiar pe durata reacţiei electrochimice, curentul normal de difuzie $i_{d,Ox}$ al reducerii acestei specii (care corespunde concentraţiei iniţiale a Ox, i se adaugă un curent suplimentar (i_k) datorat cantităţii de oxidant care se formează în timpul reacţiei electrochimice.

În figura 3.20 este prezentată polarograma anterioară (curba punctată). Valoarea curentului i_k este funcţie de viteza reacţiei chimice şi de aceea este denumit **curent cinetic**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

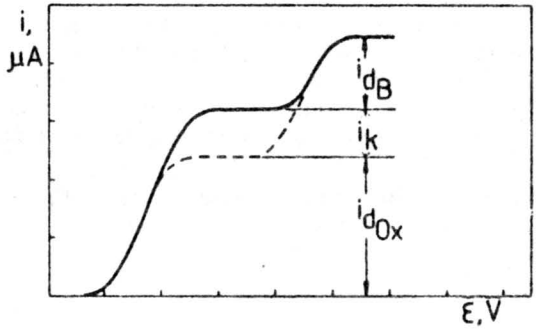


Figura 3.20 - Forma polarogramei pentru un proces de tip (3.105), în care $k \approx k'$

(a_3) Viteza reacţiei chimice este foarte mare în raport cu viteza reacţiei electrochimice (k>k'). Viteza reacţiei chimice fiind net superioară reacţiei electrochimice, echilibrul $A+B \rightleftharpoons Ox$ se realizează practic instantaneu pe măsura reducerii electrochimice a speciei Ox. Din această cauză polarograma va prezenta o singură undă şi anume pe aceea a reducerii lui Ox, cu un curent $i_{d,Ox}$ corespunzător unei concentraţii totale echivalente cu |Ox|+|B|, aşa cum se prezintă în figura 3.20. Dacă specia inactivă este în exces mare, deci |A|>>|B| în raport cu B, aceasta din urmă este practic transformată complet în Ox înainte de începerea reacţiei electrochimice şi deci polarograma va prezenta o singură undă corespunzătoare reducerii speciei Ox la o concentraţie echivalentă cu concentraţia speciei B.

Dacă dimpotrivă, specia electroactivă B este în exces mare în raport cu specia A, polarograma ar trebui, de asemenea, să prezinte numai unda corespunzătoare reducerii speciei B. Cînd însă viteza reacţiei chimice $A+B \rightleftharpoons Ox$ este foarte mare în raport cu viteza reacţiei electrochimice, se

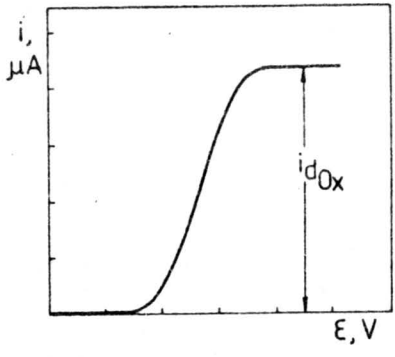


Figura 3.21 - Forma polarogramei pentru un proces de tip (3.105) în care k>>k'

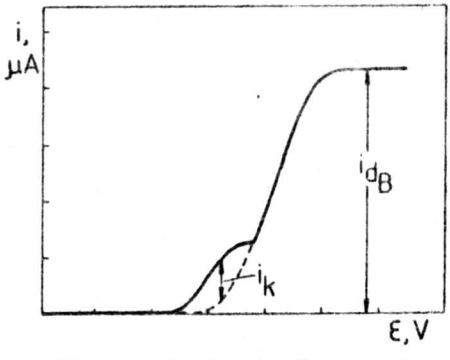


Figura 3.22 - Forma polarogramei pentru un proces de tip (3.105) pentru |B|<<|A| şi k>>k'

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

constată apariţia unui curent cinetic i_k pe prima porţiune a polarogramei, aşa cum se arată în figura 3.21. Deşi concentraţia speciei Ox fiind iniţial egală cu IAI, deci foarte mică (curent de reducere foarte mic şi nesesizabil pe polarogramă), k>>k', specia Ox se formează în mod însemnat chiar în timpul reducerii lui B şi astfel se explică apariţia unei aşa zise **preunde** în domeniul de potenţiale corespunzătoare reducerii speciei Ox. În concluzie, dacă o reacţie chimică electrochimică de reducere a speciei Ox (formată pe baza reacţiei chimice $A+B \rightleftharpoons Ox$), curentul polarografic este influenţat de viteza reacţiei chimice.

Polarogramele la care curentul are o componentă, ca urmare a unei reacţii chimice care precede reacţia electrochimică, sînt denumite **unde cinetice de ordinul întîi**. Apariţia pe polarograme a undelor cinetice este de natură să îngreuneze interpretarea acestora din puctul de vedere al determinărilor analitice. Necunoaşterea posibilităţii apariţiei acestor perturbări poate pune în dificultate pe analistul care efectuează determinări pe cale polarografică. Din această cauză este necesar să se verifice dacă un curent polarografic folosit pentru calculul unei concentraţii este un curent de difuzie pur sau conţine componente cinetice. Prin urmare, pentru mecanismul CE (chimic-electrochimic), curentul limită al procesului de electrod controlat cinetic va depinde de raportul concentraţiilor de echilibru a lui B şi A în masa soluţiei şi de valorile lui k_1 şi k_2. În condiţiile în care concentraţia de echilibru a lui B este mică şi k este mic, curentul limită va fi controlat cinetic şi $i_s=i_k$. Dacă concentraţia de echilibru a lui B este semnificativă, înălţimea undei observate se poate aproxima cu suma dintre curentul de difuziune, care este proporţional cu concentraţia lui B şi curentul cinetic care ia naştere prin transformarea lui A în B la suprafaţa electrodului $i_l=i_d+i_k$.

O posibilitate finală este aceea în care k este atît de mare (reacţia chimică atît de rapidă) încît curentul limită este o fracţie apreciabilă din curentul controlat de difuzie a lui B. În cazul limită în care transformarea lui A în B apare la o viteză controlată de difuzie: $i_l=i_d$.

Rezolvarea mecanismului CE se bazează pe o situaţie extremă comparativ cu cazul controlat de difuzie. O expresie derivată pentru curentul mediu este dată de Koutecky:

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0{,}886 \frac{k}{k'^{1/2}} \cdot t^{1/2} \qquad (3.110)$$

unde i_d este curentul de difuzie ce s-ar obţine la reducerea completă a lui A şi i_k este curentul cinetic observat.

În cazul în care curentul limită este pur cinetic, adică $i_k << i_d$

$$i_e = i_k = 0{,}493 D^{1/2}(y)\, q^{2/3} t^{2/3} \frac{k}{k'^{1/2}} \qquad (3.111)$$

Fără a intra în amănunte, din ecuaţia (3.111) se recunoaşte uşor un curent cinetic de curentul de difuzie, deoarece i_k este independent de înălţimea coloanei de mercur, adică $q \approx h$, $t \approx 1/h$, astfel încît produsul $q^{2/3} \cdot t^{1/3}$ este independent de h. Ţinînd seama de această observaţie, verificarea asupra naturii curentului, înainte de elaborarea unei metode de analiză polarografică, se face apelînd la ecuaţia (3.45), se poate scrie:

$$i_d = \gamma \cdot h^{1/2} C^0 + \gamma . h^{1/2} C^0, \qquad (3.112)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Determinînd i_d în funcţie de h la o valoare constantă a concentraţiei C^0, şi reprezentînd grafic log $i_d = f(h^{1/2})$, trebuie să se obţină o dreaptă cu panta egală cu 0,5 adică curentul este de difuzie şi evident, o valoare constantă a curentului (dreaptă paralelă cu abscisa) dacă este vorba de un curent cinetic. Dacă panta dreptei log $i_d = f(\log h^{1/2})$ are o valoare cuprinsă între 0 şi 0,5, curentul respectiv este controlat atît de difuzie cît şi de viteza unei reacţii competitive cu reacţia electrochimică, interpretarea polarogramei trebuind să fie făcută cu o mare atenţie.

Temperatura influenţează în mod semificativ valoarea curenţilor cinetici, coeficientul de variaţie cu temperatura este de aproximativ 8% per K, în timp ce acest coeficient pentru curenţii de difuzie este numai 2% per K.

b). Reacţia chimică succede reacţia electrochimică (Mecanism EC)

În cazul în care o specie chimică, rezultată dintr-o reducere electrochimică, reacţionează chimic cu o specie C prezentă în soluţie pentru a forma un produs de reacţie P, se poate scrie:

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P \qquad (3.113)$$

Presupunînd speciile C şi P inactive electrochimic în domeniul de potenţiale la care are loc reducerea speciei Ox, reacţia chimică nu va influenţa curentul limită de difuzie, acesta depinzînd numai de concentraţia speciei Ox. Se va observa însă o deplasare a polarogramei de-a lungul axei potenţialelor. Această deplasare se explică prin aceea că potenţialul electrodului indicator fiind hotărît de ecuaţia lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C^s_{Ox}}{C^s_{Red}} \qquad (3.120)$$

micşorarea concentraţiei de reducător prin reacţia chimică, măreşte în orice moment valoarea potenţialului pentru orice valoare a intensităţii curentului. Potenţialul fiind însă mărimea impusă, micşorarea concentraţiei de Red face ca la potenţial constant, reacţia de reducere a speciei Ox să aibă loc pînă cînd

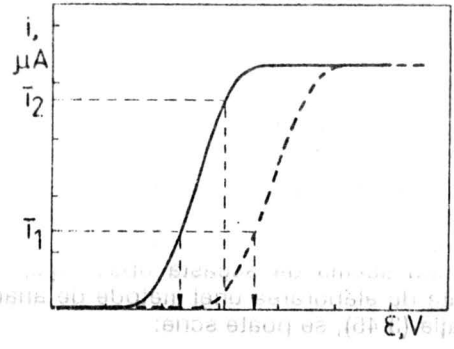
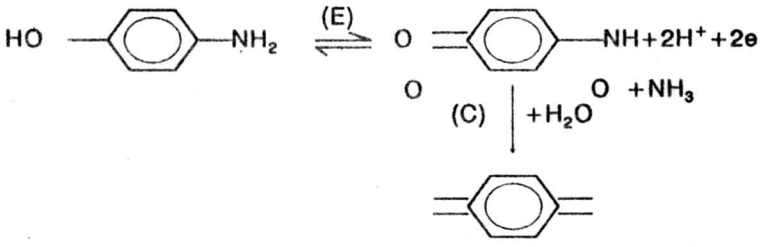


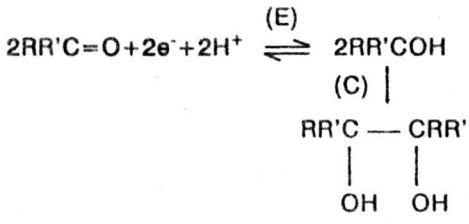
Figura 3.23 - Forma polarogramei pentru un proces de tipul (3.113)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

raportul C^s_{Ox}/C^s_{Red} ia valoarea cerută de ε. Intensitatea i_2 observată la un potențial ε_2 va fi deci superior valorii i_s pe care ar avea-o dacă reacția chimică nu ar avea loc (figura 3.23). Cazul de față este unul dintre cele mai comune mecanisme în electrochimie în care produsul procesului de electrod reacționează pentru a produce o specie electro-inactivă. De exemplu, reducerea multor compuși organici este urmată de o reacție de protonare, o reacție cu solventul sau dimerizare etc...

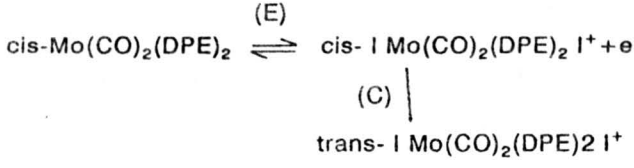


(3.121)



(3.122)

Produsul procesului de electrod se poate izomeriza sau rearanja în forma cea mai stabilă. De exemplu, complecșii de forma $(M(CO)_2(DPE)_2)^{x+}$ pot exista ca izomeri geometrici cis sau trans (D.P.E.=1,2 bis difenilfosfinetenă) și oxidarea $Mo(CO)_2(DPE)_2$ dă naștere următorului proces de electrod:



(3.123)

Așa cum s-a analizat mai sus, în polarografia clasică prezența reacției chimice după reacția electrochimică nu are efect asupra curentului limită, aceasta rămîne controlat de difuzie cu valoarea așteptată pentru $Ox+ze \rightleftharpoons Red$. Utilizarea analitică a acestei clase de procese de electrod nu provoacă dificultăți noi. Oricum, poziția undei polarografice este o funcție de mărimea constantei de viteză k_1. Așa cum s-a discutat mai sus, cu cît influența reacției chimice ce urmează reacției electrochimice este mai mare, cu atît mai pozitivă devine valoarea lui ε_{V2} (vezi figura 3.23). De asemenea, influența scalei de timp a oricărui experiment polarografic, devine oricum extrem de importantă. Cu cît intervalul de timp este mai mic, evident, cu atît mai mică este influența reacției chimice ce urmează reacției electrochimice. Utilizarea unor timpi de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

picurare foarte mici în polarografia în curent continuu, poate permite să fie redusă sau eliminată influenţa reacţiei chimice. Dacă acest lucru poate fi atins, descrierea procesului de electrod revine la o simplă etapă de transfer de sarcină. Pe de altă parte, utilizarea prudentă a unor timpi de picurare extrem de lungi furnizează mai mult timp pentru atingerea echilibrului şi în acest mod poate fi atinsă uneori reversibilitatea chimică completă.

c). Reacţia chimică se desfăşoară simultan cu reacţia electrochimică. Mecanisme catalitice

Dacă se consideră procesul general:

$$\begin{array}{lcll} Ox + ze & \rightleftharpoons & Red & (E) \\ Red + A & = & Ox & (C) \end{array} \qquad (3.124)$$

în care specia Red formată prin reacţia electrochimică, reacţionează chimic cu A pentru a forma din nou specia iniţială Ox, curentul observat în acest caz este denumit **curent catalitic**, iar specia S **catalizator**.

Descrierea teoretică aproximativă a polarografiei în curent continuu a acestei clase de procese de electrod, ca şi pentru alte mecanisme, suportă cantitativ o descriere asemănătoare. Spre deosebire de mecanismul CE, cînd $i=i_k<<i_d$, sau de mecanismul EC în care $i=i_d$, curentul catalitic este frecvent mult mai mare decît i_d şi curentul extrem de mare pe unitatea de concentraţie, justifică utilizarea în scopuri analitice a acestei clase de procese de electrod.

Dacă reactivul catalizator A este într-un exces considerabil, viteza etapei catalitice poate fi descrisă în termenii unei constante de viteză de ordin pseudounu, $k_1 |A|_{el}$. Aceasta simplifică descrierea matematică a undei cataliticce de acest tip (3.124). Dacă produsul $k_1 |A|_{el}$ este mic, foarte puţin Red va fi reoxidat şi înălţimea undei obţinute va fi egală cu intensitatea curentului de difuzie al Ox, aşa cum s-a măsurat în absenţa lui A. Oricum, dacă produsul $k_1|A|_{el}$ creşte, reacţia chimică va produce mai mult material reductibil pe suprafaţa electrodului decît ajunge prin difuzie din masa soluţiei, aşa încît $i_c>>i_d$.

Intensitatea curentului catalitic mediu este descrisă de o expresie de forma:

$$i_{cat} = 0{,}493 z D^{1/2}(Ox)\, q^{2/3} t^{2/3} \left\{(k_1 + k_2)(A)_{el}\right\}^{1/2} \qquad (3.125)$$

Ca şi curenţii cinetici, acest tip de curent catalitic poate fi identificat prin aceea că nu variază cu înălţimea coloanei de mercur şi este independent de mărimea curentului limită, ambii curenţi cinetic şi catalitic au multe caracteristici similare. Curentul limită pentru unda catalitică va fi egal cu suma $i_{cat}+i_d$, şi dacă curentul de difuzie al speciei este apreciabil, va fi măsurat separat (în absenţa lui A) şi curentul catalitic se obţine prin diferenţă.

Ecuaţia (3.125) prevede o dependenţă liniară a curentului catalitic i_{cat} de concentraţie. Oricum, mecanismul în condiţiile impuse pentru a deduce această ecuaţie este doar unul din cele multe posibile pentru un proces catalitic, avînd în vedere că pentru mecanismul CE se pot obţine atît relaţii liniare cît şi neliniare pentru dependenţa i=f(C). De notat că intensitatea curenţilor limită şi forma undelor sînt frecvent departe de cazul ideal, iar dificultăţile în obţinerea parametrilor polarografiei exacţi pot fi prevăzute pentru această clasă de procese de electrod.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Considerații similare celor de mai sus se aplică disproporționării și altor mecanisme regenerative parțial și undelor hidrogenării catalitice. Undele hidrogenării catalitice sînt acelea în care unda de reducere normal reversibilă și de la potențiale foarte negative, implicînd ionii de hidrogen, este deplasată spre potențiale mai pozitive prin prezența catalizatorului. Curentul limită pentru unda de reducere a ionilor de hidrogen este o funcție de concentrația catalizatorului. Asemenea unde polarografice au fost utilizate frecvent în aplicații analitice în chimia organică și anorganică ale polarografiei în curent continuu.

Reducerea U(VI) constituie un exemplu de mecanism de disproporționare în mediu de acid mineral sau alte medii. Procesul de electrod poate fi reprezentat sub forma:

$$U^{6+} + e^- \rightleftharpoons U^{5+} \quad (E) \qquad (3.126)$$

$$2U^{5+} \xrightarrow{k} U^{6+} + U^{4+} \quad (C') \qquad (3.127)$$

U^{6+} generat de etapa C' este imediat disponibil reducerii ulterioare. În unele medii etapa C' este lentă încît apare efectiv numai etapa E, care corespunde unei etape reversibile de un electron. În alte medii etapa C' este atît de rapidă încît disproporționarea devine completă pe durata experimentului polarografic. În regiunea curentului limită al polarogramei în curent continuu procesul de electrod va fi

$$U^{6+} + 2e \rightleftharpoons U^{4+}, \qquad (3.128)$$

și înălțimea undei va corespunde unei reduceri de 2e. În alte medii înălțimea undei este plasată intermediar, aparent între o etapă de un electron și una de doi electroni, acest lucru depinzînd de valoarea lui k. În determinarea cantitativă a uraniului prin polarografie în curent continuu procedeul recomandat, deci, este de a alege mediul în care etapa de disproporționare este neglijabilă sau este atît de rapidă încît apare doar o simplă reducere de doi electroni.

d). Procese CCE, ECC și ECE

În cele de mai sus au fost discutate procesele de electrod însoțite de o reacție chimică care poate să preceadă, să urmeze sau să decurgă simultan transferul de sarcină. Notînd cu C etapa chimică și cu E etapa transferului de sarcină, a fost posibil să se exprime aceste procese de electrod prin simbolurile EC sau CE.

Există însă situații în care transferul de sarcină este precedat de două reacții chimice de formare a depolarizantului, numite CCE, sau produsul transferului de sarcină inițial devine substratul a două reacții chimice consecutive și deci procesul constă într-o etapă electrochimică, urmată de două etape chimice, numit CEE, sau o etapă chimică este precedată de o etapă electrochimică și apoi urmată de o altă etapă electrochimică, deci ECE.

Din punct de vedere polarografic, prezintă importanță procesele de electrod caracterizate prin mecanisme CCE și ECE.

În practica electrochimică sînt întîlnite adesea procese de electrod în care etapa electrochimică este precedată de două reacții chimice de ordinul întîi. În mod obișnuit aceste procese constau în recombinarea anionilor cu ionii de hidrogen, conducînd la formarea acizilor dibazici. Asemenea procese pot fi întîlnite adesea în cercetarea electroanalitică a complecșilor.

Pe baza presupunerii că reacțiile chimice sînt de ordinul întîi, procesele discutate pot fi prezentate prin schema generală:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Ox + ze \rightleftharpoons Red \qquad (3.129)$$

În cazul în care procesul de electrod se produce prin recombinarea acizilor, schema (3.129) devine:

$$A^{2+} + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HA^+ + H^+ \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2A + ze \rightleftharpoons Red \qquad (3.130)$$

H_2A fiind redus la un potențial mai puțin negativ.

Hanus și Brdicka au descris acest tip de reacție pentru condiții polarografice. Ei au obținut o soluție aproximativă utilizînd conceptul de strat de reacție. Soluția exactă a fost dată de către Koutecky, care a presupus egalitatea coeficienților de difuzie ai moleculelor acidului nedisociat și ai anionilor corespunzători. Această problemă a fost tratată și de Tanaka și colaboratorii.

Conform acestei tratări, constanta de viteză k_3 este descrisă de următoarea ecuație:

$$k_3 = \left\{ \frac{1}{0{,}886} \cdot \frac{[H^+] + K_{a2}}{[H^+]^2} \cdot \frac{i}{i_d - i} \right\}^2 \frac{K_{a1}}{\delta} \qquad (3.131)$$

unde K_{a1} și K_{a2} sînt prima și a doua constantă de disociere ale moleculelor acidului și ale anionilor corespunzători și i_k este intensitatea curentului primei unde corespunzătoare reducerii H_2O. Soluția bazată pe conceptul de reacție conduce la un rezultat similar, dar ea dă un coeficient numeric de 1/0,81 față de 1/0,886.

Luînd în considerație diferența între valorile coeficienților de difuzie ai formelor ionizate și neionizate, soluția exactă poate fi exprimată cum urmează:

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0{,}886 Y \sqrt{\tau} \qquad (3.132)$$

unde:

$$Y = \frac{k_3 (H^+)^2}{K_{a1}^{1/2} \left\{ (H^+) + K_{a2} \left(\frac{D_1}{D_2} \right) \right\}^{1/2} \left(K_{a2} + (H^+) \right)^{1/2}} \qquad (3.133)$$

și D_1 și D_2 sînt coeficienții de difuzie ai speciilor A^{2-} și respectiv HA^-; se presupune că D_2 este egal cu coeficientul de difuzie al speciei H_2A.

Mecanismele în trei etape, constînd în două etape electrochimice cu o etapă chimică între ele, sînt cunoscute și sînt denumite mecanisme ECE. Testa și Reinmuth au arătat că reducerea a nitrofenului se producce conform unui asemenea mecanism.

Un proces de electrod care are loc conform unui mecanism ECE poate fi exprimat prin următoarea schemă generală:

$$Ox + z_1 e \rightleftharpoons Red \rightleftharpoons Ox' + z_2 e \rightleftharpoons Red \qquad (3.134)$$

Depolarizantul Ox, prezent în soluție, acceptă z_1 electroni de la electrod și ca urmare este format produsul primei etape de reacție Red, care în urma etapei chimice următoare este transformat în Ox', care la rîndul său va fi redus la electrod după ce acceptă z_2 electroni de la electrod.

Reacțiile de electrod caracterizate de un mecanism tip ECE pot fi studiate prin diverse tehnici electrochimice, dar se pare că polarografia este cea mai potrivită pentru acest scop.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mecanismul unui proces ECE se produce în condiţii polarografice care au loc la timpuri lungi, conform lucrărilor lui Kasteing şi Hollech.

Criteriul de diagnosticare pentru mecanismul ECE sub condiţii polarografice a fost discutat de către Saveant, pe baza lucrărilor lui Alberts, Shain şi Nicholson. Subiectul discuţiei a fost cazul în care produsul reacţiei chimice este redus la potenţiale mai negative şi ca rezultat sînt observate două unde. Criteriul implică relaţia între curentul limită al celei de-a doua unde şi înălţimea coloanei de mercur, h, astfel că există trei forme ale acestei relaţii, care depinde de produsul $k_f \tau$.

Cînd $k_f\tau < 20$ curentul limită este proporţional cu $h^{1/2}$. Relaţia de dependenţă liniară normală i_d şi $h^{1/2}$, curenţii caracteristici de difuzie sînt observaţi cînd $k_f \tau > 6$. În regiunea intermediară a valorilor produsului $k_f.\tau$ cuprinsă între 1,0 şi 1,8, curentul limită nu depinde de înălţimea coloanei de mercur. Dependenţa tipică a i_d de $h^{1/2}$ pentru această categorie de curenţi este observată numai cînd viteza reacţiei chimice ia valori între cele două valori ale constantelor reacţiilor electrochimice cu transfer de sarcină şi acestea sînt lente. Presupunînd că $\tau = 4s$, această relaţie poate fi observată cînd constanta de viteză este mai mică decît $0{,}05 s^{-1}$. Conform lui Guidelli, cînd $k_f \tau \geq 4$, este valabilă următoarea relaţie aproximativă:

$$\frac{i_d - i}{i} = \frac{z_2}{z_1}\left(1 - \frac{0{,}573}{\sqrt{k_f \tau}}\right) \qquad (3.135)$$

unde i este intensitatea instantanee a curentului dat de reducerea Ox şi i_d este intensitatea curentului dată de reducerea totală a Ox la Ox', lucru demonstrat şi de experimentele lui Sabel şi Smidth atît pentru procesele reversibile cît şi pentru cele ireversibile.

3.1.5. Influenţa fenomenelor de adsorbţie asupra curentului de electroliză în polarografie

Pe durata procesului de electroliză realizat pe cale polarografică, pe suprafaţa electrozilor se pot adsorbi unele componente din soluţie.

Adsorbţia speciei electroactive de interes sau a altor specii electroactive şi neelectroactive din soluţie pe suprafaţa electrodului picător de mercur, influenţează semnificativ atît forma polarogramei cît şi mărimea curenţilor faradaic şi capacitiv în multe moduri nedorite. Efectele fenomenelor de adsorbţie trebuiesc cunoscute pentru a se evita interpretarea eronată a polarogramelor. În acest sens pot fi delimitate două tipuri de procese.

1. Adsorbţia speciei electroactive sau a produsului reacţiei de electrod. În acest caz se formează o undă separată numită undă de adsorbţie. În plus, faţă de apariţia undei de adsorbţie pot apărea în regiunea curentului limită de difuzie maxime, minime sau alte neregularităţi. Un exemplu clasic de adsorbţie în polarografie este observat la reducerea albastrului de metilen pe suprafaţa electrodului picător de mercur. S-a observat că pentru concentraţii mai mari decît $5.10^{-5} mol.L^{-1}$ de albastru de metilen, polarograma reducerii acestui compus prezintă două unde a căror înălţime cumulată este proporţională cu concentraţia acestuia. Aşa cum se prezintă în figura 3.24, înălţimea primei trepte de reducere rămîne constantă şi numai cea de-a doua undă depinde de concentraţia speciei electroactive. La concentraţii $\geq 5.10^{-6} mol.L^{-1}$ albastru de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

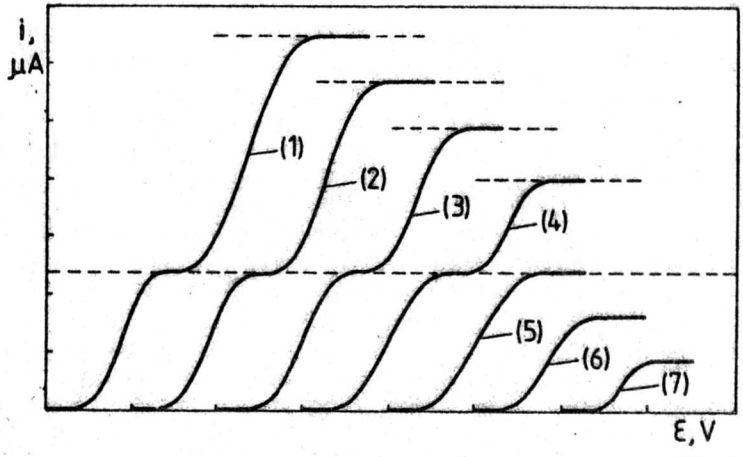


Figura 3.24 - Forma polarogramelor de reducere a albastrului de metilen. Curbele (1)-(4), $C>5.10^{-5}$mol.L^{-1}; Curba (5) $C=5.10^{-5}$mol.L^{-1}; curbele (6), (7), $C<5.10^{-5}$mol.L^{-1}

metilen, cea de-a doua undă dispare, iar prima undă începe să aibă înălțimi proporționale cu concentrația. Examinînd cele două trepte de reducere ale polarogramelor din figura 3.24, se pot trage următoarele concluzii:

- În timp ce potențialul de semiundă al celei de-a doua unde corespunde potențialului standard al albastrului de metilen, prima undă prezintă un potențial de semiundă mai pozitiv. În procesul de adsorbție moleculele adsorbite pierd o parte din energie și deci reducerea lor necesită o energie mai mică (un potențial mai pozitiv). Această primă undă este atribuită reducerii albastrului de metilen adsorbit pe suprafața electrodului. Această undă este denumită **preundă,** iar curentul corespunzător preundei este denumit **curent de adsorbție;**
- Numărul de molecule care se pot adsorbi pe suprafața electrodului este limitat. Înălțimea preundei (valoarea maximă a intensității curentului de adsorbție) este și ea limitată. Concentrația de saturație în exemplul de față este 5.10^{-5}mol.L^{-1};
- La concentrații mai mari decît concentrația de saturație ($c>5.10^{-5}$mol.L^{-1}), apar ambele unde polarografice, dintre care cea de-a doua este datorată curentului de difuzie al albastrului de metilen din soluție (neadsorbit);
- La concentrații mai mici decît concentrația de saturație ($c>5.10^{-5}$mol.dm^{-3}), apare numai preunda de adsorbție, cu o înălțime proporțională cu concentrația. Curentul de adsorbție este redat de relația:

$$i_{ad} = \frac{2}{3} \cdot \frac{zFkGq^{1/2}}{\tau^{1/2}} \qquad \textbf{(3.136)}$$

în care k este o constantă de proporționalitate între suprafața electrodului picător de mercur și timp, G reprezintă numărul maxim de molecule adsorbite pe unitatea de suprafață la potențialul de lucru, iar restul mărimilor au semnificațiile

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mărimilor specificate anterior. Curentul de adsorbție este deci proporțional cu produsul $h^{2/3}.h^{1/3}=h$. Procesul de adsorbție fiind exoterm, înălțimea preundei de adsorbție se micșorează cu creșterea temperaturii.

Tratarea teoretică a adsorbției și a fenomenelor superficiale înrudite este mai complexă deoarece apar multe posibilități în acest sens pornind atît de la natura izotermei de adsorbție cît și de la cinetica adsorbției și de la transferul de electroni cuplat cu adsorbție. În scopuri analitice, reconsiderînd prezența fenomenelor de suprafață și găsind moduri posibile pentru a minimaliza efectele de deteriorare, este necesar să se extragă din datele teoretice noțiunile importante care să permită interpretarea cea mai simplă.

Adsorbția se datorează unor forțe superficiale al căror domeniu de acțiune nu depășește dimensiunille moleculare, astfel încît descrierea teoretică a fenomenelor de adsorbție consideră ceea ce apare atunci cînd se formează un strat monomolecular adsorbabil. Astfel, se vor considera procesele cu transfer de electroni:

$$Ox+ze \rightleftharpoons Red \qquad (3.137)$$

$$Ox+Ox_{(ads)}+ze \rightleftharpoons Red \qquad (1.138)$$

$$Ox+ze \rightleftharpoons Red \rightleftharpoons Red_{(ads)} \qquad (3.139)$$

Ecuația (3.137) descrie echilibrul reducerii normale a speciei Ox în absența adsorbției. În ecuația (3.138) adsorbția speciei Ox pe electrod micșorează energia liberă a sistemului și astfel reducerea lui Ox_{ads} este mult mai ușoară decît în absența adsorbției. În consecință valoarea $\varepsilon_{1/2}$ corespunzător undei de adsorbție va fi mai pozitiv decît $\varepsilon_{1/2}$ pentru unda de reducere normală (figura 3.25).

Dacă mecanismul descris prin ecuația (3.138) este operativ, atunci la concentrații foarte mici ale speciei Ox intensitatea curentului va fi controlată de difuzie și va fi proporțională cu concentrația Ox și $h^{1/2}$ și guvernată de ecuația lui Ilkovic.

Dacă concentrația speciei Ox crește, se va atinge un punct în care se formează suficient Red_{ads} pe parcursul timpului de viață al picăturii pentru a acoperi suprafața inițială. Mai mult decît această cantitate, reducerea se poate realiza prin procesul "normal", cînd excesul de Red se dizolvă în soluție. Întrucît este mai dificil să se reducă Ox la Red dizolvat, decît de a-l reduce pe Ox la Red adsorbit, reducerea excesului de Ox va produce o undă secundară la un potențial mai negativ. Unda originală formată la concentrații mici este, mai curînd, controlată de adsorbție decît de difuzie și curentul său limită i_{ads} va deveni independent de concentrația lui Ox la aceeași concentrație la care se observă unda secundară sau normală. Înălțimea totală a celor două unde corespunde reducerii întregii cantități de oxidant ce ajunge la suprafața electrodului prin difuzie și deci este controlată prin difuzie și proporțională cu concentrația lui Ox și cu $h^{1/2}$. Oricum, curentul limită corespunzător oricăreia dintre unde nu este controlat de difuzie individual. Argumente analoge sînt valabile și pentru cazul reducerii lui Ox_{ads}. Totuși, în acest caz singura undă obținută la concentrații mici de Ox este mai negativă decît unda normală care apare doar la concentrații mari de Ox. Dacă se presupune ca forma oxidată, care constituie subiectul unei reducerii reversibile, este adsorbită, ecuațiile bazate pe izoterma Langmuir dau următoarele rezultate: numărul molilor adsorbiți pe unitatea de suprafață a electrodului picător de mercur, a, este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

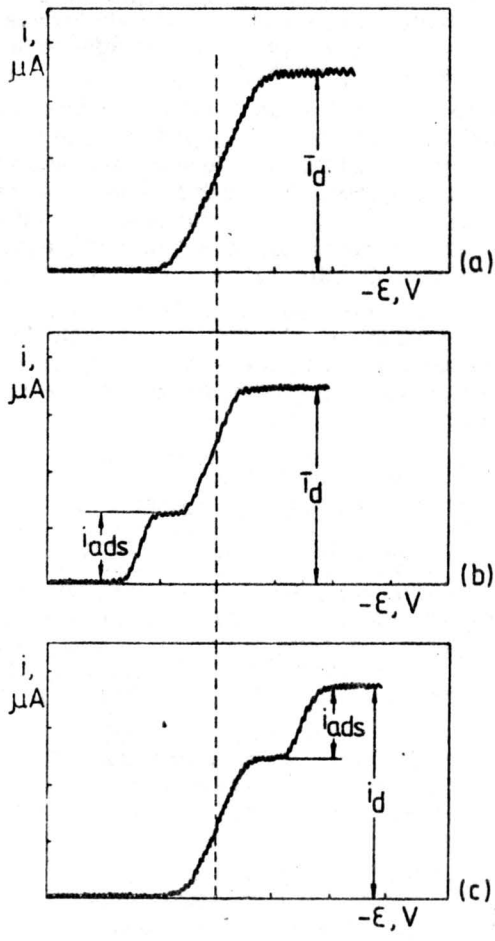


Figura 3.25 - Forma undei polarografice în absența adsorbției (a), pentru adsorbția Ox(b) și pentru adsorbția Red (c).

$$a = \frac{Z\omega \cdot [Ox]_{el}}{1 + \omega [Ox]_{el}} \qquad \textbf{(3.140)}$$

unde:

- Z reprezintă numărul maxim de ioni adsorbiți pe unitatea de suprafață a electrodului.
- ω - coeficientul de adsorbție;
- $[Ox]_{el}$ - concentrația de echilibru a formei Ox de pe suprafața electrodului.

Dacă echilibrul de adsorbție se stabilește rapid și aria suprafeței electrodului este $A=0,85q^{2/3}t^{2/3}$, atunci din legea lui Faraday rezultă că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$i = zFa\frac{dA}{dt} = zF\cdot\frac{dA}{dt}\cdot\frac{z\omega[Ox]_{el}}{1+\omega[Ox]_{el}} \qquad (3.141)$$

Dacă suprafaţa picăturii de mercur este ccomplet acoperită imediat ce se formează picătura, adică $\omega|Ox|_{el}>1$, atunci $i = i_{ads}$, intensitatea curentului de adsorbţie va fi:

$$i_{ads} = zFZ\cdot\frac{2}{3}\cdot 0{,}85q^{2/3}t^{-1/3} \qquad (3.142)$$

Intensitatea curentului mediu de adsorbţie este dată de relaţia:

$$i_{ads} = zFZ\ 0{,}85q^{2/3}t^{-1/3} \qquad (3.143)$$

Din ecuaţia (3.143) rezultă că intensitatea curentului limită de adsorbţie:

$$i_{ads} = \text{const.}h. \qquad (3.144)$$

Dependenţa simplă de înălţimea coloanei de mercur şi independenţa de concentraţie sînt două criterii importante pentru recunoaşterea curbelor de adsorbţie. Rezultate similare sînt obţinute şi în cazul în care forma Red este adsorbită şi cînd apar filme dintr-un produs insolubil.

(2) Adsorbţia unor substanţe străine, neelectroactive. O serie de substanţe neelectroactive prezente în soluţie se pot adsorbii pe suprafaţa electrodului picător de mercur şi prin aceasta pot provoca schimbări în natura suprafeţei electrodului, care vor avea ca efect influenţarea procesului de electrod şi pot deplasa, deforma sau scinda unda polarografică. În general, adsorbţia de substanţe neelectroactive pe electrod produce o micşorare a vitezei reacţiei electrochimice şi deci a intensităţii curentului, uneori chiar conduc la dispariţia unor unde polarografice. Acest fenomen este folosit adesea în scopuri practice, ca de exemplu, pentru mărirea selectivităţii determinărilor polarografice. Astfel, prezenţa gelatinei într-o soluţie care conţine ionii Bi^{3+} şi BiY^- (Y^- fiind anionul de la EDTA) care nu are influenţă asupra reducerii ionilor Bi^{3+}, dar deplasează sau chiar elimină (la o concentraţie de 0,033% a gelatinei) unda de reducere a ionului complex BiY^-. Astfel, dacă se înregistrează polarograma unei soluţii care conţine ionii Bi^{3+} şi complexonatul de bismut, se va obţine o polarogramă cu două trepte de reducere, prima corespunzînd reducerii ionilor Bi^{3+} (i_1), iar a doua, reducerii complexonatului (i_2). Repetînd înregistrarea polarogramei în prezenţa gelatinei, va dispare a doua undă, datorită adsorbţiei gelatinei pe suprafaţa electrodului (figura 3.26).

Adsorbţia speciilor ionice pe electrod este influenţată de valoarea potenţialului de lucru. Astfel, de exemplu, anionii nu se adsorb decît la potenţiale pozitive. La o anumită valoare a potenţialului, un ion adsorbit se poate deosebi, fapt care influenţează brusc forma polarogramei. Substanţele organice neîncărcate electric, sînt adsorbite numai într-un domeniu de potenţiale în jurul potenţialului pentru care sarcina suprafeţei electrodului este nulă.

Fenomenele de adsorbţie, în general, pe suprafaţa electrodului picător de mercur au foarte mare importanţă în analiza polarografică, ele traducîndu-se prin schimări însemnate în forma polarogramelor şi deci la rezultate analitice eronate.

Un alt fenomen care dă naştere unei comportări polarografice asemănătoare adsorbţiei îl constituie formarea produşilor greu solubili în urma procesului de electrod (formare de film insolubil). În figura 3.27 sînt prezentate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

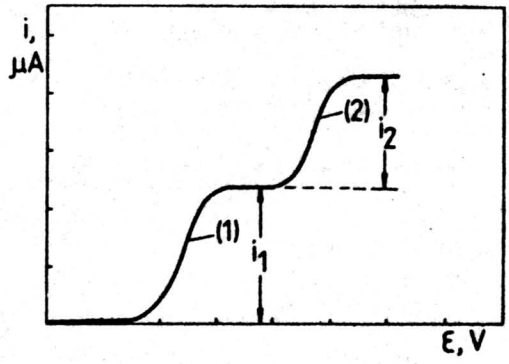


Figura 3.26 - Polarograma obţinută pentru o soluţie care conţine ionii Bi^{3+} şi complexonatul BiY^-.

polarogramele corespunzătoare oxidării mercurului în prezenţa S^{2-}. Procesul global de electrod este următorul:

$$Hg + S^{2-} \rightleftharpoons HgS + 2e^- \qquad (3.145)$$

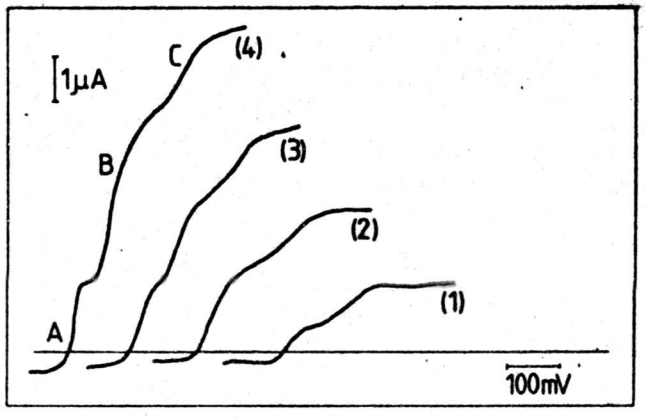


Figura 3.27 - Polarograma Na_2S în KCl 0,1M, înregistrate în direcţie anodică de la -0,9V; (1) 2.10^{-4}M; (2) 4.10^{-4}M; (3) 6.10^{-4}M şi (4) 8.15^{-4}M

şi apariţia ultimelor trei unde se datorează formării filmului insolubil de HgS.

Acum, avînd o viziune generală asupra influenţei diferiţilor factori asupra curentului de electroliză în polarografie şi asupra formei curbelor polarografice, se pot enunţa o serie de criterii practice de investigare a naturii diferiţilor curenţi polarografici, care sînt sumarizate în figura 3.28.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

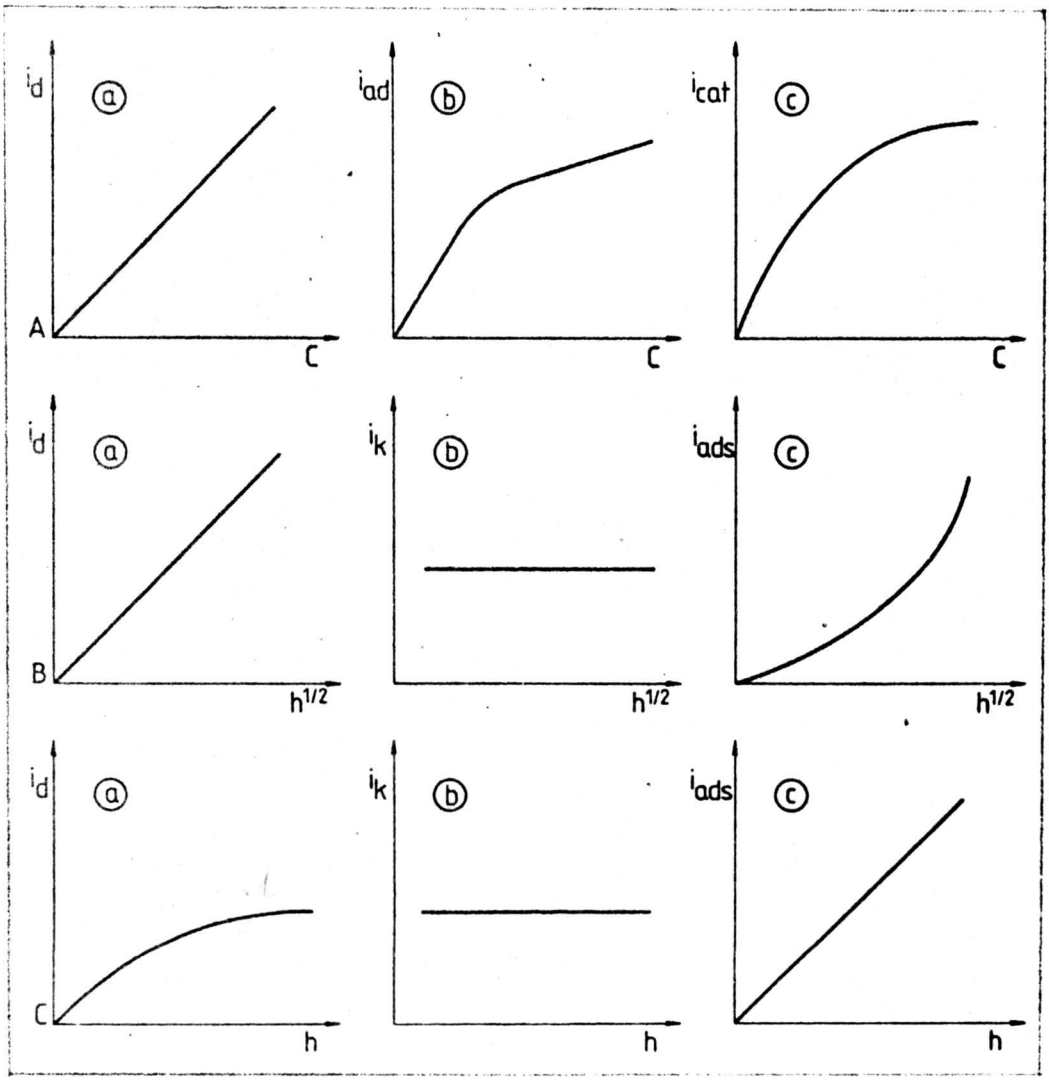


Figura 3.28 - (A) Tipuri de reprezentări grafice pentru dependența curentului limită de concentrație: (a) curenți controlați de difuzie; (b) curenți limită controlați de adsorbție; (c) curenți limită catalitici; (B) Reprezentări grafice ale dependenței curentului limită de $h^{1/2}$: (a) curenți limită controlația de difuzie; (b) curenți limită controlați de adsorbție; (c) curenți limită catalitici; (C) Dependenta curentului limită de înălțimea coloanei de mercur: (a) curenți limită controlați de difuzie; (b) curenți limită controlați de adsorbție; (c) curenți limită catalitici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.6. Efectele complexării asupra reducerii ionilor metalici

Polarografia a fost şi este utilizată în vederea cercetării complecşilor ionilor metalici solubili deoarece potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, caracteristic reducerii unui ion metalic simplu este modificat atunci cînd ionul este supus formării complexului. Mărimea modificării $\varepsilon_{1/2}$ depinde de concentraţia agentului complexat şi de constanta de formare a complexului. Prin măsurarea modificării $\varepsilon_{1/2}$ ca o funcţie de concentraţia agentului complexat, este posibil să se obţină informaţii cu privire la formula cît şi la stabilitatea complexului metalic. De asemenea, adăugarea unui ligand potrivit să modifice $\varepsilon_{1/2}$ în vederea separării undelor voltmetrice pentru un amestec de specii electroactive, este utilizată uneori în analiza multielement. Polarogramele pentru reducerea ionului M^{z+} în absenţa şi în prezenţa ligandului L la concentraţii crescătoare sînt prezentate în figura 3.29. Ca urmare a adăugării ligandului L, potenţialul $\varepsilon_{1/2}$ se deplasează

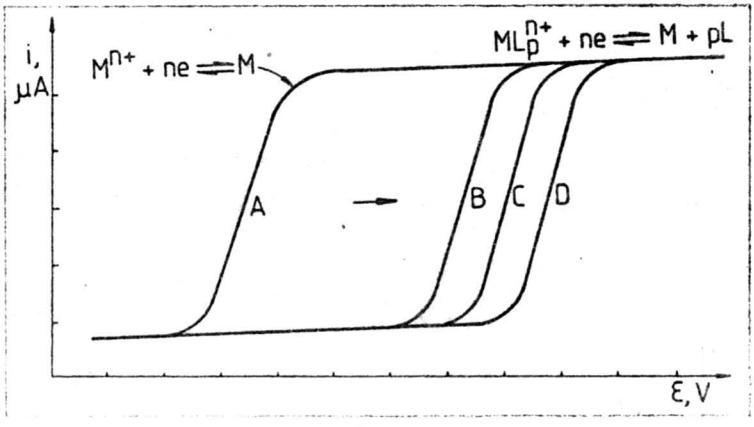


Figura 3.29 - Polarogramele pentru reducerea ionului M^{z+} în absenţa şi în absenţa ligandului L. (A) M^{z+} în prezenţa KCl 0,1mol.dm^{-3}, (B-D) la concentraţii crescătoare de ligand +KCl 0,1mol.dm^{-3}

spre valori mai negative deoarece energia necesară reducerii ionului complex ML_p^{z+} este mai mare decît cea necesară reducerii ionului simplu M^{z+}.

În continuare se va considera că undele polarografice pentru reducerea lui M^{z+} şi ML_p^{z+} corespund unor procese reversibile de electrod, că coeficienţii de difuzie ai celor două specii ionice sînt aproximativ egali, că complexul este labil, că forma redusă M nu dă complecşi cu ligandul L şi că concentraţia ligandului, C_L, este cu mult mai mare decît concentraţia complexului, C_{ML}, astfel încît CL poate fi considerată egală cu concentraţia totală a ligandului adăugat în soluţie.

Reducerea unui cation metalic şi ecuaţia lui Nernst corespunzătoare, la 25°C, sînt exprimate prin relaţiile (3.146) şi (3.147):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M^0 \qquad (3.146)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+},M^0} - \frac{0,05916}{z}\log\left(\frac{C_M^0}{C_{M^{z+}}}\right) \qquad (3.147)$$

(în cazul reducerii la metal, M^0, experimentul va fi realizat la un electrod de mercur pentru care C_M^0 se referă la concentrația M^0 amalgamat în mercurul lichid). Reacția între ligandul L și ionul metalic și constanta de formare a complexului format sînt:

$$M^{z+} + pL \rightleftharpoons ML_p^{z+} \qquad (3.148)$$

$$\beta = \frac{C_{ML_p^{z+}}}{C_{M^{z+}} \cdot C_L^p} \qquad (3.149)$$

Rezolvînd ecuația (3.149) pentru $C_{M^{z+}}$ și substituind acest rezultat în ecuația lui Nernest, (3.147), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+},M^0} - 0,05916\log\left(\frac{\beta \cdot C_L^p \cdot C_M}{C_{ML_p^{z+}}}\right) \qquad (3.150)$$

Deoarece la o valoare a potențialului aplicat electrodului egală cu cea a potențialului de semiundă, la suprafața electrodului concentrația formelor, oxidată și redusă sînt egale, din ecuația (3.147), cînd se consideră că $C_{M^{z+}} = C_M^0$ (presupunînd coeficienții de difuzie egali) se obține:

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0_{M^{z+},M^0} \qquad (3.151)$$

și din ecuația (3.150), pentru reducerea complexului cînd $C_{M^{z+}} = C_M^0$,

$$(\varepsilon_{1/2})_{complex} = \varepsilon_{M^{z+}M^0} - \frac{0,05916}{z}\log\beta_{CL} \qquad (3.152)$$

Diferența între potențialele de semiundă corespunzătoare reducerii ionului complex și a ionului simplu va fi:

$$(\varepsilon_{1/2})_{complex} - \varepsilon_{1/2} = \frac{0,05916}{z}\log\beta - \frac{0,05916}{z}p \cdot \log C_L \qquad (3.153)$$

Experimental se obține $\varepsilon_{1/2}$ pentru ionul metalic simplu și pentru ionul complex într-o serie de soluții conținînd o concentrație dată de ionul metalic și deiferite concentrații de ligand aflat în exces mare (mai mare de o sută de ori) decît concentrația ionului metalic M^{z+}. O reprezentare grafică a diferenței $\varepsilon_{1/2\ complex} - \varepsilon_{1/2}$ în funcție de concentrația ligandului are o pantă cu valoarea (-0,05916/z)p din care p poate fi calculat din aceasta, iar din intersecția cu abscisa ce are valoarea (-0,05916/n)log β, se poate calcula constanta de formare β.

În cazul în care echilibrul de complexare implică și transfer de protoni, este important ca soluția să fie tamponată la o valoare a pH-ului pentru care stratul de difuzie Nernest nu este alterat de reacția de electrod, deoarece β va fi dependent de pH.

Trebuie precizat că tratarea prezentată în această secțiune este valabilă pentru cazul cel mai simplu, cînd în soluție se formează o singură specie de complecși și reducerea ionului metalic cît și a ionului complex se produce reversibil pe suprafața electrodului picător de mercur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.7. Instrumentaţia în polarografia clasică

Trebuie avut în vedere de la bun început că cel care îşi propune să utilizeze polarografia ca tehnică analitică, trebuie să o considere ca o tehnică instrumentală modernă de analiză. Presupunerea subliniată, deci este că dacă se alege metoda polarografică este necesar ca aceasta să se facă pe baza faptului că ea este competitivă cu alte tehnici analitice de performanţă utilizate în prezent. De asemenea, pe această presupunere, criteriul cum că tehnica trebuie să fie potrivită unui grad substanţial de automatizare şi deci potrivită pentru analiza de rutină, este considerat a fi de importanţă majoră.

Circuitul polarografic clasic prezintă următoarele părţi principale: sursa de tensiune continuă constantă; celula de electroliză (denumită celulă polarografică); electrozi şi dispozitive pentru măsurarea intensităţii curentului (galvanometru sau instrument de înregistrare) - figura 3.30.

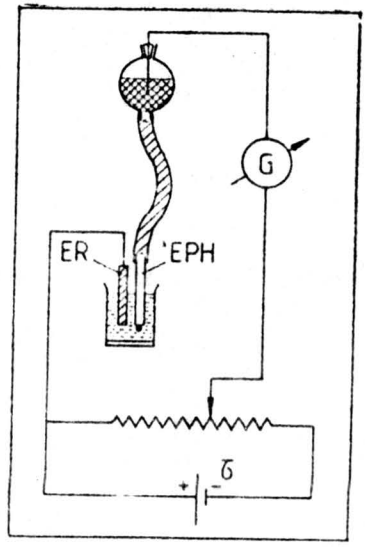


Figura 3.30 - Schema simplificată a celui mai simplu circuit polarografic.

Cu ajutorul montajului din figura 3.30, curbele $i=f(\varepsilon)$ pot fi obţinute manual, punct cu punct. Pentru a reduce durata determinărilor polarografice, Heyrowsky şi Shikata, încă din anul 1925 au construit un aparat pentru înregistrarea polarogramelor, pe care l-au denumit polarograf.

În polarografia clasică, un electrod picător de mercur (EPM) este cufundat într-o celulă de electroliză conţinînd în jur de 5-50ml. soluţie. Diametrul interior al capilarei este de aproximativ 0,02-0,1mm şi capilara este conectată prin intermediul unui tub la un rezervor de mercur care este plasat la 30-80cm, deasupra orificiului inferior al capilarei. Prin modificarea înălţimii rezervorului de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mercur se pot obţine timpi de picurare cuprinşi între 1 şi 8 secunde. Oxigenul dizolvat în soluţie este îndepărtat prin barbotarea prin soluţie a unui curent de N_2, H_2 sau Ar purificat. Un electrod de referinţă (ER) este prezent în soluţie alături de EPM şi circuitul electrochimic se formează prin conectarea celulei polarografice la un potenţiometru, care permite aplicarea oricărei potenţial EPM. Curentul de electroliză rezultat şi care traversează celula, la un anumit potenţial aplicat electrodului picător de mercur, este măsurat direct cu ajutorul unui galvanometru, sau indirect prin măsurarea unei căderi de tensiune pe un rezistor standard înseriat în circuit. Reprezentarea grafică $i=f(\varepsilon)$ conduce la obţinerea polarogramei în curent continuu.

Polarograful modern nu seamănă nici pe departe cu descrierea de mai sus şi toate aspectele experimentului polarografic au fost modificate substanţial în ultimele două decenii. Unul dintre neajunsurile majore ale polarografului clasic este acela că potenţialul este aplicat întregii celule şi nu de-a lungul interfeţei soluţie-electrod de lucru (EPM în polarografie). Datele înregistrate cu un asemenea sistem sînt eronate considerabil dacă rezistenţa soluţiei şi căderea chimică iR de-a lungul ei sînt semnificative. Astfel, polarografia în solvenţi neapoşi nu este posibilă cu un asemenea circuit.

Sistemul polarografic cu doi electrozi conduce la apariţia unor distorsiuni apreciabile ale curbelor $i=f(\varepsilon)$. În figura 3.31 se prezintă comparativ

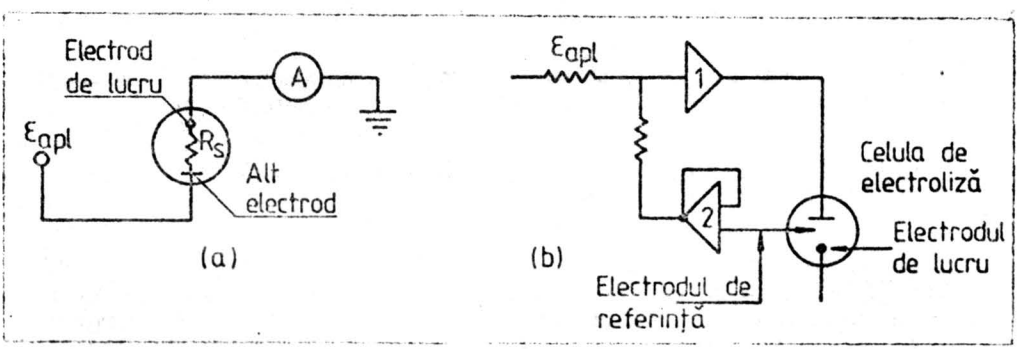


Figura 3.31 - (a) celula simplă cu doi electrozi incluzînd rezistenţa; (b) sistem potenţiostatic cu trei electrozi

schemele electrice ale celulelor cu doi şi respectiv cu trei electrozi, iar în figura 3.32 sînt prezentate polarogramele obţinute cu sistemele polarografice cu doi electrozi şi respectiv cu trei electrozi, incorporînd şi compensarea căderii de tensiune iR.

O caracteristică comună tuturor instrumentelor polarografice moderne o constituie controlul "potenţiostatic" al potenţialului de lucru (potenţial controlat). Studierea atentă a literaturii de publicitate a instrumentelor disponibile comercial, demonstrează ca toate firmele producătoare realizează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

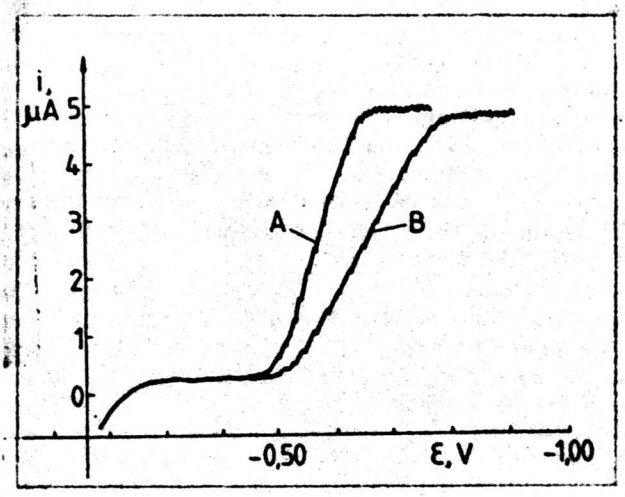


Figura 3.32 - Polarogramele obţinute pentru reducerea Sn^{2+} 1.10^{-3} mol.L^{-1} cu sisteme polarografice cu doi şi cu trei electrozi. Sistemul cu trei electrozi dă valoarea exactă a $\varepsilon_{1/2}$ de -0,570V (A) în timp ce sistemul cu doi electrozi dă valoarea aparentă a $\varepsilon_{1/2}$ de -0,675V(B).

controlul potenţiostatic al echipamentelor lor şi polarograful cu doi electrozi poate fi considerat în prezent învechit chiar şi pentru analiza de rutină.

3.1.8. Reacţii electrochimice cu aplicaţii în analiza polarografică

Chiar dacă în primii ani de la apariţia sa, polarografia a fost utilizată în special pentru elaborarea unor metode de determinare exclusiv a cationilor care se reduceau pe electrodul picător de mercur cu formare de amalgam, ulterior posibilităţile acestei tehnici s-au dovedit a fi nebănuite. În prezent, reacţiile electrochimice accesibile pe cale polarografică pot fi împărţite în cîteva clase deosebit de importante, după cum urmează:

1. Reducerea cationilor metalici, care implică:

- reducerea totală a cationului, cu formare de amalgam, conform echilibrului:

$$M^{z+} + ze \rightleftharpoons M(Hg) \qquad (3.154)$$

Astfel, metalele uşor solubile în mercur se reduc reversibil şi din această categorie fac parte: Cu^{+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, In^{3+}, Tl^{+} şi cationii metalelor grupelor a I-a şi a II-a principale ale sistemului periodic.

- reducerea parţială a cationului, conform echilibrului:

$$M^{n+} + ze \rightleftharpoons M^{(n-z)+}, \qquad (3.155)$$

ca în cazul cationilor: Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, V^{n+}, U^{n+}, Ti^{4+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metalele greu solubile în mercur se reduc ireversibil şi din această categorie fac parte: Fe, Co, Ni. Potenţialul de semiundă în acest caz depinde de gradul şi de forma de complixare a cationului, de proprietăţile complexate ale mediului de reacţie, de natura şi concentraţia liganzilor de pH. Această proprietate este utilă pentru a ajusta potenţialul de semiundă aşa încît să se elimine interferenţele.

2. Reducerea unor substanţe anorganice de tipul: O_2, H_2O_2, NH_2-OH, H_2N-NH_2, SO_2; sau a unor anioni de tipul: BrO_3^-, IO_4^-, IO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, Cl^-, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, de exemplu, echilibrul:

$$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O \qquad \textbf{(3.156)}$$

(soluţia trebuie să conţină un sistem tampon sau un excedent de acid)

3. Oxidarea anodică a mercurului din electrodul picător de mercur în soluţia care conţine substanţe sau specii chimice ce formează cu ionii Hg^{2+} combinaţii caracteristice solubile sau greu solubile. În prezenţa speciilor complexante, mercurul dă combinaţii complexe, echilibrul fiind deplasat spre dreapta. Curentul anodic este proporţional cu concentraţia substanţei apte de

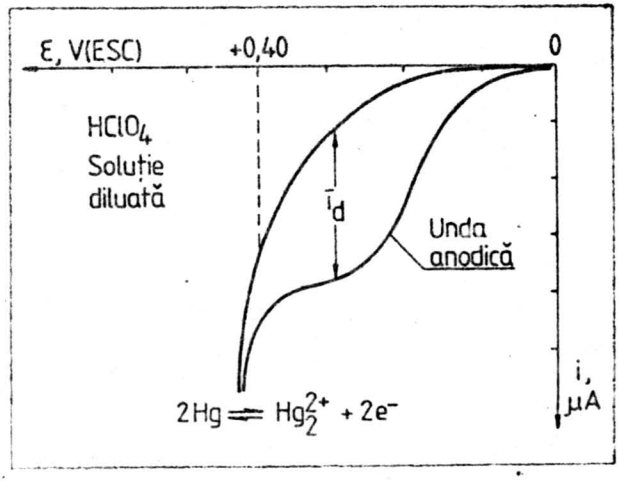


Figura 3.33 - Unda de oxidare anodică a mercurului în mediu de $HClO_4$, soluţie diluată

a complexa sau precipită ionii Hg^{2+}, conform reacţiei:

$Hg^{2+} + pX \longrightarrow$ Combinaţii greu solubile sau complexe cînd: $X = Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, RS^-, N_3^-$

Combinaţii uşor solubile cînd: $X = CN^-, S_2O_3^-, SO_3^-$, EDTA, HO^-.

4. Reacţii electrochimice ale substanţelor organice. Utilizarea polarografiei în studiul reacţiilor electrochimice ale compuşilor organici necesită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în primul rînd alegerea corectă a solventului care, de cele mai multe ori, trebuie să fie un solvent neapos polar de tipul: alcool (C, C_2), dioxan, dimetilformamidă (DMF), acetonitril, dimetil sufloxid (DMSO). Electrolitul indiferent ales trebuie să fie uşor solubil în aceşti solvenţi neapoşi, condiţie îndeplinită de sărurile cuaternale de amoniu, în special de percloratul de tetrabutil amoniu (PTBA).

De obicei, reducerea substanţelor organice este însoţită şi de transferul ionilor de hidroniu, lucru care face necesar ca mediul să conţină acizi tari şi acizi slabi.

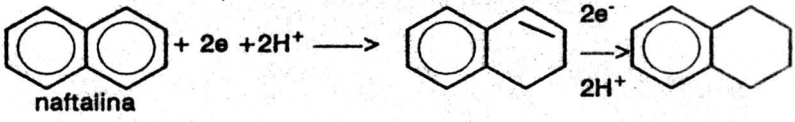
Substanţele organice care dau reacţii electrochimice la electrodul picător de mercur fac parte din următoarele clase:

a) Hidrocarburile nesaturate care conţin legături multiple conjugate. În acest caz, potenţialul de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$, scade cu creşterea gradului de de localizare a orbitalilor π. De exemplu, pentru reducerea:

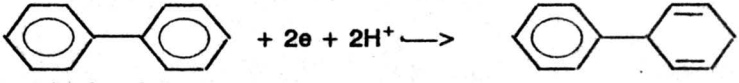
$$CH_2=CH-CH=CH_2 \qquad \varepsilon_{1/2}=-2{,}60V$$

$$ArCH=CH-CH=CHAr \qquad \varepsilon_{1/2}=-1{,}98V$$

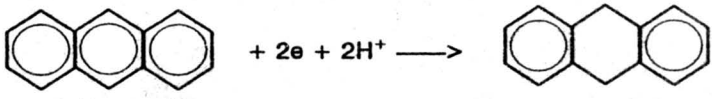
b) Hidrocarburi aromatice polinucleare



naftalina (3.157)



bisfenolul (3.158)



antracenul (3.159)

c) Reacţii ale derivaţilor halogenaţi. Aceşti compuşi suferă reacţii de reducere ireversibilă cu ruperea legăturilor carbon- halogen. Potenţialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$ este independent de pH. În cazul acestor compuşi reacţia de electrod este de forma:

$$RCH_2\text{-}X+2e^-+2H^+ \longrightarrow R\text{-}CH_3+HX \qquad (3.160)$$

Se reduc mai uşor derivaţii polihalogenaţi, în ordinea: I^-, Br^-, Cl^-. De exemplu:

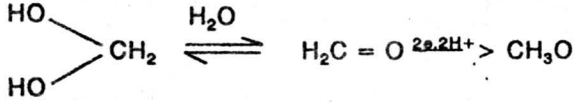
$$CCl_4 \xrightarrow[2H^+\text{-}HCl]{2e^-} CHCl_3 \xrightarrow[2H^+\text{-}HCl]{2e^-} CH_2Cl_2 \xrightarrow[2H^+\text{-}HCl]{2e^-} CH_3Cl \qquad (3.161)$$

$$\varepsilon_{1/2} = -0{,}780\,V \quad \varepsilon_{1/2} = -1{,}670\,V \quad \varepsilon_{1/2} = -2{,}800\,V$$

Aceste reacţii au aplicaţii în determinarea compuşilor RX în diverşi compuşi, cum ar fi cazul pesticidelor:

d) Reducerea compuşilor carbonilici cu obţinere de alcooli

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(3.162)

În cadrul acestei reacţii etapa cea mai lentă este deshidratarea, şi deci curentul limită, $i_{limită}$, este dependent de viteza reaţiei de deshidratare, fiind prin urmare un curent cinetic şi că chinonele, iminele şi chinoniminele se reduc reversibil.

e) Reducerea compuşilor organici care conţin azot.

Nitrozoderivaţi-aromatici. Reducerea acestor compuşi decurge conform ecuaţiei:

$$ArNO+2e+2H^+ \rightleftharpoons Ar\text{-}NH\text{-}OH \text{ (reducere reversibilă)} \quad (3.163)$$

Nitroderivaţii sînt reduşi conform ecuaţiei:

$$ArNO_2+4e^-+2H^+ \longrightarrow Ar\text{-}NH\text{-}OH+H_2O \quad (3.164)$$

În medii acide are loc reducerea **hidroxilaminei:**

$$Ar\text{-}NH\text{-}OH+2H^+ \longrightarrow ArNH_2+H_2O \quad (3.165)$$

În mediu alcalin a doua treaptă de reducere dispare.

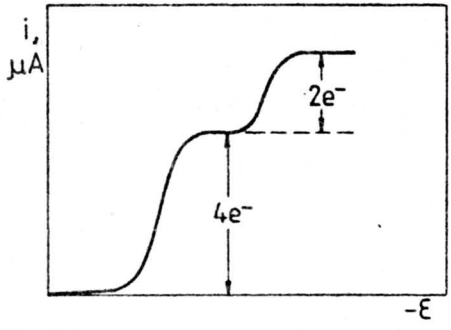


Figura 3.34 - Polarograma corespunzătoare reducerii unui nitroderivat în med.acid

f) Reducerea peroxizilor, care decurge conform ecuaţiei:

$$ROOR'+2e^-+2H^+ \longrightarrow ROH+R'OH \quad (3.166)$$

g) Reducerea disulfurilor:

$$RS\text{-}SR+2e+2H^+ \longrightarrow 2RSH \quad (3.167)$$

Pentru substanţele organice ce nu conţin grupări electroactive, determinarea pe cale polarografică este posibilă numai după o prealabilă derivatizare, deci transformarea în compus electroactiv, operaţie care se realizează prin bromurare, nitrare, etc...

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.9. Caracteristici de performanță și limitări ale polarografiei clasice

Ca orice tehnică instrumentală de analiză, polarografia, în varianta sa clasică, prezintă o serie de performanțe și limitări. Astfel, principalele avantaje ale acestei tehnici electrochimice constau în sensibilitate, selectivitate, rapiditate și consum mic de reactivi. Poate fi utilizată și în microanaliză, putîndu-se efectua determinări pe soluții cu volume de ordinul a cîtorva sutimi de mililitru. Precizia metodei este curpinsă între 1% și 3%.

Principalele limitări ale polarografiei clasice sînt:

(a) Limitarea domeniului accesibil de potențial. Domeniul de potențial în care se pot efectua măsurări și determinări polarografice este limitat atît în zona anodică cît și în cea catodică. În zona potențialelor catodice, reducerea ionilor de H^+ și a cationilor electrolitului suport, impune o limită situată între -1,4V și -2,6V față de ESC, în funcție de aciditatea mediului și de natura electrolitului indiferent. Astfel, cationul electrolitului suport, dacă provine de la un metal alcalin, în mediu apos, limitează domeniul potențialelor catodice la -1,9, - 2,0V față de ESC, zonă în care se reduc cationii Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, NH_4^+. Domeniul poate fi extins pînă la -2,6V dacă se folosesc săruri cuaternare de amoniu drept electrolit suport. În zona potențialelor anodice, oxidarea mercurului din electrodul de lucru, impune o limită între 0 și +0,5 volți față de ESC, în funcție de natura electrolitului suport al cărui anion poate complexa ionul Hg^{2+} format prin oxidarea anodică a mercurului. Astfel, prezența ionilor halogenură, a hidroxidului și în special a sulfurii, pot reduce această limită pînă la aproximativ -0,6V față de ESC (figura 3.35).

Zona interzisă	Zona catodica incertă	Zona în care se produc procese anodice sau catodice ale electrodului indiferent	Zona anodică incertă
-3,0 -2,5	-2,0 -1,5 -1,0 -0,5	0 +0,5 +1,0	

Figura 3.35 - Zonele de potențiale accesibile polarografic.

Utilizarea unor solvenți neapoși ca: acetonitrilull, dimetilformamida, dimetilsulfoxidul etc... (vezi tabelul 3.2), a permis extinderea domeniului de potențiale accesibile, atît în zona anodică cît și în zona anodică.

Tabelul 3.2 - Domeniile de potențial accesibile (vs.ESC) pentru diferiți solvenți

Solventul	Electrolitul suport	Limita catodică volți	Limita anodică volți
Acid acetic	CH_3CO_2Na	-1,00	+2,00
Acetonitril	$LiClO_4$	-3,00	+2,50
Amoniac	TBAI	-2,80(Hg)	+0,30
Diclormetan	TBAP	-1,70	+1,80

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Solventul	Electrolitul suport	Limita catodică volți	Limita anodică volți
Dimetilformalmină	TBAP	-2,80	+1,90
Dimetilsulfoxid	$LiClO_4$	-3,40	+1,80
Acid fluorhidric	NaF	-1,00	+3,50
Metanol	KOH	-1,00	+0,60
Metanol	KCN	-1,00	+1,70
Carbonat de propilenă	TEAP	-1,90	+1,70
Piridină	TEAP	-2,20	+3,80
Sulfolan	TEAP	-2,90	+3,00
Tetrahidrofuron	$LiClO_4$	-3,20	+1,60
Acid trifloracetic	CF_3CO_3Na	-0,60	+2,40
Apă	TBAP	-2,70(Hg)	+1,80

(b) Selectivitatea și rezoluția. Unul dintre avantajele metodei polarografice îl constituie posibilitatea determinării simultane a două sau mai multe specii electroactive. Rezoluția se referă la posibilitatea metodei de a determina simultan substanțe electroactive la electrodul picător de mercur, cu potențialele de semiundă foarte apropiate. Pentru ca două unde polarografice în curent continuu corespunzătoare reducerii simultane a două specii electroactive A și B să poată fi obținute separat este necesar ca potențialele lor de semiundă să difere cu cel puțin 100mV. Undele vor fi separate atunci cînd $/\varepsilon^A_{1/2} - \varepsilon^B_{1/2}/ \geq 200mV$.

Utilizarea polarogramelor derivate permite o creștere apreciabilă a selectivității și rezoluției determinărilor polarografice, așa cum se poate observa și din figura 3.36. În cazul în care diferența $\Delta\varepsilon_{1/2}$ este mai mică decît valorile specificate, nu mai este posibilă determinarea sigură a curenților limită de difuzie

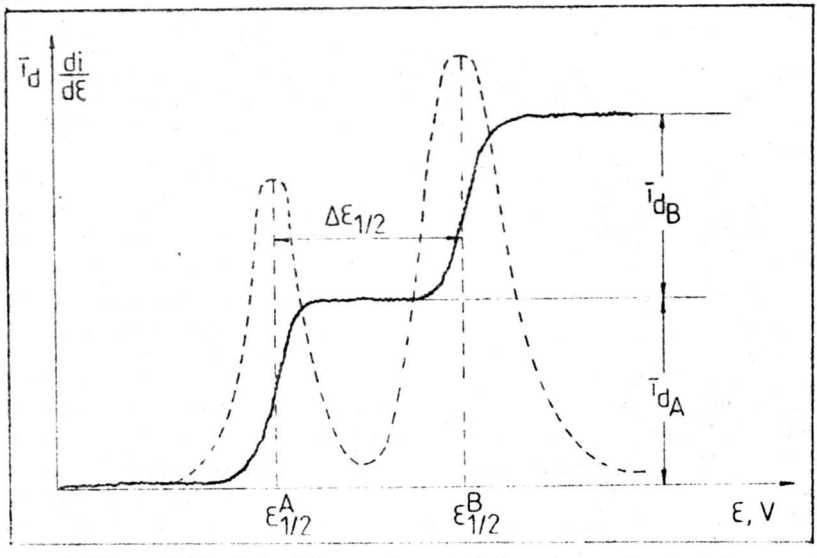


Figura 3.36 - Selectivitatea și rezoluția în polarografia clasică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi se apelează la modificarea compoziţiei soluţiei sau la adaptarea electrolitului indiferent în vederea schimbării stării chimice a unuia dintre componenţi sau modificarea pH-ului.

c) Sensibilitatea metodei polarografice în varianta clasică este limitată de existenţa curentului rezidual, care se datorează în primul rînd, impurităţilor electroactive prezente în soluţia analizată, ca de exemplu, urme de oxigen şi de cationi metalici. Chiar dacă se îndepărtează din soluţie urmele de impurităţi, se observă un curent a cărui valoare medie poate ajunge pînă la 0,1μ A la un potenţial de -1,00V faţă de ESC. Aşa cum s-a arătat anterior, acest curent este datorat faptului că suprafaţa de separare electrod-soluţie constituie un strat dublu electric asimilat cu un condensator de capacitate variabilă în timp, fiind necesar un curent pentru încărcarea acestuia, curent denumit **nefaradaic** sau **capacitiv**.

Eficienţa metodei polarografice, asemănătoare tuturor metodelor analitice, depinde de mărimea raportului dintre semnalul măsurat şi semnalele interferente, deci de raportul semnal/zgomot. Cînd acest raport este egal sau mai mic decît unitatea, precizia metodei descreşte rapid. Presupunînd că se utilizează reactivi puri şi soluţii dezoxigenate, semnalele polarografice interferente depind aproape în întregime de mărimea intensităţii curentului capacitiv (i_c), datorat încărcării stratului dublu electric al electrodului picător de mercur, semnalul fiind curentul limită de difuzie, i_d. În cazul elctrodului picător de mercur curentul capacitiv înregistrat de polarograf este descris de expresia:

$$I_c = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} i_c\,dt = 0{,}85C_{integral}(\varepsilon - \varepsilon_m)\,q^{2/3}\tau^{-1/3} \qquad \textbf{(3.168)}$$

Valoarea aproximativă a intensităţii curentului mediu capacitiv la potenţiale care diferă cu 0,5V faţă de potenţialul de sarcină nulă, poate fi calculată uşor. Astfel, presupunînd că $C_{integral}=20\,\mu$ F; $q=2.10^{-3}g.s^{-1}$ şi $\tau=1s$, din ecuaţia (3.168) se obţine valoarea $i_c=0{,}1\mu$ A. Înlocuind această valoare în ecuaţia a III-a a lui Ilkovic

$$i_d = 0{,}627.zFD^{1/2}q^{2/3}\tau^{1/6}C_{Ox}^{\ 0} \qquad \textbf{(3.169)}$$

şi presupunînd că z=2, $D=9.10^{-6}cm.s^{-1}$ şi $\tau=2sec$, se obţine valoarea concentraţiei speciei electroactive pentru care valoarea curentului faradaic devine egală cu cea a curentului capacitiv. Această concentraţie este de $1{,}4.10^{-5}mol.L^{-1}$.

Din aceste calcule simple rezultă că analiza soluţiilor care conţin substanţe electroactive la concentraţii mai mici decît $1.10^{-5}mol.L^{-1}$ este dificilă prin polarografie clasică, chiar cînd se utilizează compensarea pentru curentul capacitiv.

Pentru a coborî limita de sensibilitate sub $1.10^{-5}mol.L^{-1}$, metodele polarografice au fost modificate în scopul adoptării lor la analiza soluţiilor foarte diluate. Astfel, s-a acţionat în sensul creşterii curentului limită de difuzie, i_d, şi a micşorării curentului capacitiv, i_c. În acest fel polarografia a devenit şi mai aptă şi în determinarea parametrilor cinetici ai proceselor de electrod. În acest sens, în ultimii 35 de ani s-au manifestat următoarele direcţii de acţiune şi dezvoltare:

(1) Realizarea în anul 1958 de către Kemula a electrodului staţionar de mercur ca electrod de lucru, a fost posibil să se reducă zgomotul, i_c, de aproximativ 80-100 de ori fără a influenţa valoarea semnalului de măsurat, i_d. Pe această cale limita inferioară de detecţie coboară în domeniul $10^{-7}mol.L^{-1}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(voltametria în curent continuu cu baleaj liniar, voltametria în curent alternativ, voltametria ciclică).

(2) Importanța crescîndă a metodelor în curent alternativ în electrochimie (măsurări de impedanță în cele mai diverse scopuri, măsurări de constante dielectrice, titrări în radiofrecvență etc.). S-a manifestat și în dezvoltarea modernă a polarografiei, atît în direcția reducerii, i_c, cît și a posibilităților de investigare a proceselor de electrod mai rapide decît cele ce pot fi studiate prin polarografia clasică. Metodele polarografice în curent alternativ folosesc drept electrod de lucru electrodul picător de mercur ca și în polarografia clasică, dar în cadrul acestora, peste rampa de potențial uniform variabil se aplică semnale de potențial alternativ de diferite forme. Aceasta are ca rezultat fie îmbunătățirea formei curbei $i=f(\varepsilon)$ normale sau derivate obișnuite, ceea ce conduce la creșterea selectivității și rezoluției determinărilor polarografice, fie posibilitatea măsurării armonicii fundamentale sau a armonicelor secundare. De asemenea, posibilitatea măsurării componentei faradaice a curentului alternativ sub o anumită fază față de componenta capacitivă (polarografie în curent alternativ cu măsurări sensibile de fază) sau prin măsurarea curentului polarografic după un anumit interval de timp de la începutul picăturii de mercur, s-a reușit o scădere marcantă a contribuției componentei capacitive a curentului polarografic. În acest mod metodele polarografice în curent alternativ (polarografia în curent alternativ sinusoidal, polarografia cu undă pătrată și polarografia impulsională sub forma normală, derivată sau diferențială) au coborît limita de detecție a metodelor electroanalitice în domeniul de concentrație 10^{-7}-10^{-8}mol.L^{-1}.

(3) O creștere în continuare a sensibilității s-a putut realiza cu ajutorul unei tehnici experimentale care reduce valoarea zgomotului, i_c, amplificînd totodată și valoarea semnalului i_d. O asemenea tehnică este cunoscută sub denumirea de voltametrie de stripping electrochimic, care, în principiu, comportă parcurgerea a două etape principale: prima etapă constă în concentrarea analitului pe un electrod potrivit ales, care după o scurtă perioadă de echilibrare a sistemului este urmată de o a doua etapă, cea de dizolvare (stripping) a depozitului de analit format în prima etapă, înregistrîndu-se curentul de dizolvare. Această tehnică permite obținerea unor semnale de 10^2-10^3 ori mai mari decît în cazul voltametriei cu electrod de mercur cu picătură suspendată sau decît în cazul metodelor polarografice în curent alternativ, coborînd prin aceasta limita de detecție în domeniul de concentrații 10^{-10}-10^{-11}mol.L^{-1}.

3.2. Tehnici polarografice în curent alternativ

Importanța deosebită a metodelor de măsurare în curent alternativ utilizate în electrochimie (măsurări de impedanță și admitanță în cele mai diverse scopuri, măsurări de constante dielectrice, titrări în radiofrecvență etc..) s-a manifestat, de asemenea, și în dezvoltarea modernă a polarografiei. Strict vorbind, ar fi normal ca toate procedeele care presupun utilizarea unei tensiuni

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care variază periodic, să fie incluse în această categorie. Totuşi pentru simplificare, vor fi considerate "tehnici polarografice în curent alternativ" numai acele tehnici în care o tensiune alternativă de mică amplitudine (50 mV) şi de joasă frecvenţă (250Hz), este suprapusă unei tensiuni uniform variabile de polarizare aplicată electrodului picător de mercur. Tensiunea alternativă poate fi de diferite forme: sinusoidală, pătratică, pătratică redusă, în dinţi de ferăstrău, triunghiulară etc., aşa cum se poate observa şi în figura 3.37.

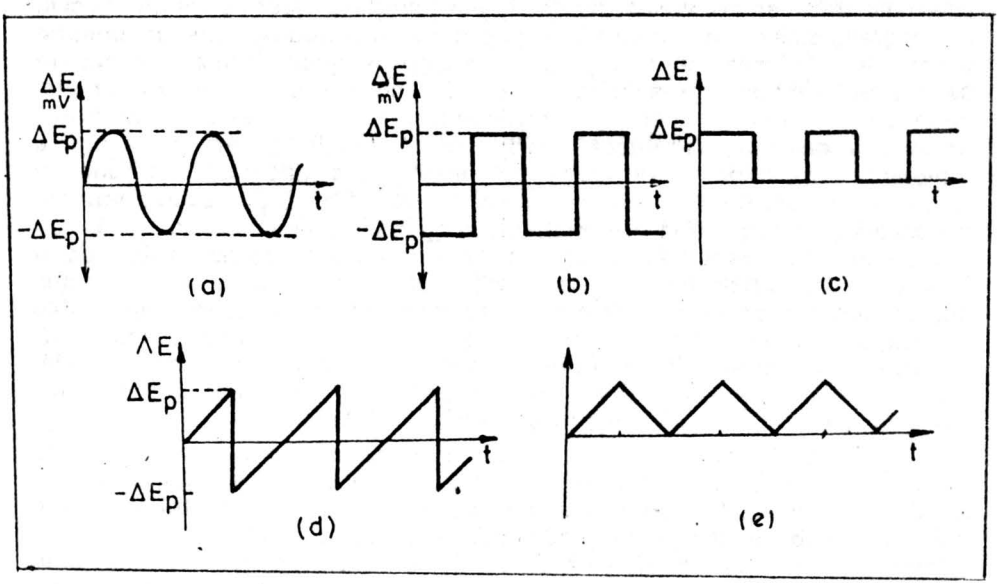


Figura 3.37 - Tipuri de tensiuni alternative folosite în tehnicile polarografice în curent alternativ (a) sinusoidală; pătratică; (c) pătratică redusă;(d) în dinţi de ferăstrău; (e) triunghiulară.

Sub acţiunea semnalului de intrare, răspunsul sistemului va fi un semnal complex, aceasta fiind intensitatea curentului i_e, cu componente faradaice şi nefaradaice (capacitive), respectiv continue şi alternative.

În cazul cel mai general:

$$i_e = i_{f-} + i_{f\sim} + i_{c-} + i_{c\sim} \qquad (3.170)$$

În notaţia de mai sus, indicele f semnifică curentul faradaic, c curentul capacitiv, = componenta continuă, iar ≈ componenta alternativă. De obicei, obiectivul principal al investigaţiilor este procesul faradaic (în cele mai multe cazuri componenta alternativă), acţionîndu-se în sensul eliminării contribuţiei curentului capacitiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2.1. Polarografia în curent alternativ sinusoidal

Polarografia în curent alternativ sinusoidal a apărut în jurul anului 1940, iar interesul pentru această tehnică a crescut în jurul anilor '50, aceasta prezentînd o mare importanţă în rîndul tehnicilor electrochimice.

Principiul acestei tehnici este următorul: la o tensiune continuă aplicată între electrodul picător de mercur şi electrodul de referinţă, tensiune care variază lent şi liniar la baleierea domeniului de potenţial dorit, este modulată o tensiune alternativă sinusoidală de mică amplitudine (1-50mV) şi frecvenţă joasă (10-250Hz). Prin urmare, la regiumul de difuzie staţionar dat de tensiunea continuă aplicată, se suprapune deci un regim nestaţionar alternativ, care însă practic nu perturbă pe primul. În aceste condiţii, curentul de electroliză ce traversează celula constă din trei componente: (a) o componentă de difuzie, legată de reacţia de electrod, care se produce sub influenţa modificării lente a tensiunii continue aplicate; (b) componenta capacitivă alternativă, dată de modificarea tensiunii alternative sinusoidale conectată cu încărcarea şi descărcarea stratului dublu electric; (c) o componentă alternativă dată de modificarea tensiunii alternative sinusoidale, dar legată de reacţia de electrod.

În cadrul acestei tehnici, componenta continuă a curentului care traversează celula este înlăturată şi este măsurată doar rezultanta componentelor alternative, cauzate de modificarea periodică a tensiunii suprapuse, care reprezintă în funcţie de potenţialul electrodului (componenta continuă), conduce la obţinerea polarogramei în curent alternativ sinusoidal convenţional (vezi figura 3.38.b. şi 3.38.c.) fiind diferită ca formă de cea obţinută în cadrul polarografiei convenţionale în curent continuu. Frecvenţa curentului alternativ măsurat este aceeaşi cu cea a tensiunii alternative suprapuse. Curentul alternativ va fi şi el sinusoidal şi nedeformat numai în cazul în care linia de zero a tensiunii alternative suprapuse coincide cu potenţialul de semiundă al depolarizantului. În caz contrar, curentul va fi asimetric deformat.

Această proprietate poate fi utilizată pentru determinarea potenţialului de semiundă. În cazul proceselor reversibile de electrod, potenţialul corespunzător valorii maxime a curentului alternativ măsurat (potenţialul de pic, ε_p) este o caracteristică a sistemului redox studiat şi nu depinde de condiţiile experimentale şi se poate arăta că este aproximativ egal cu potenţialul de semiundă.

În continuare se va încerca să se explice motivul pentru care forma polarogramei obţinute în curent alternativ diferă de cea din polarografia clasică. În acest sens este convenabil să se împartă figura 3.38.c. în trei regiuni de potenţial: A, B şi C. Fie un punct din regiunea A, căruia îi corespunde potenţialul ε_1, valoare insuficientă pentru producerea reacţiei de electrod.. În polarografia clasică, în această regiune se iniţiază reacţia de electrod şi începe unda polarografică. Cînd ε_1 este modulat cu o tensiune alternativă sinusoidală de amplitudine ΔE, modificarea potenţialului nu conduce la modificări ale curentului faradaic, lucru valabil în întreaga regiune A.

Fie acum un punct din regiunea C, căruia îi corespunde potenţialul ε_4. Aplicarea tensiunii alternative nu este însoţită de modificări ale curentului deoarece, deşi reacţia de electrod se produce cu viteză maximă, în regiunea curentului polarografic limită, concentraţia formei oxidate trebuie să fie zero la suprafaţa electrodului. Cînd potenţialul se modifică cu ΔE, specia Red generată

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

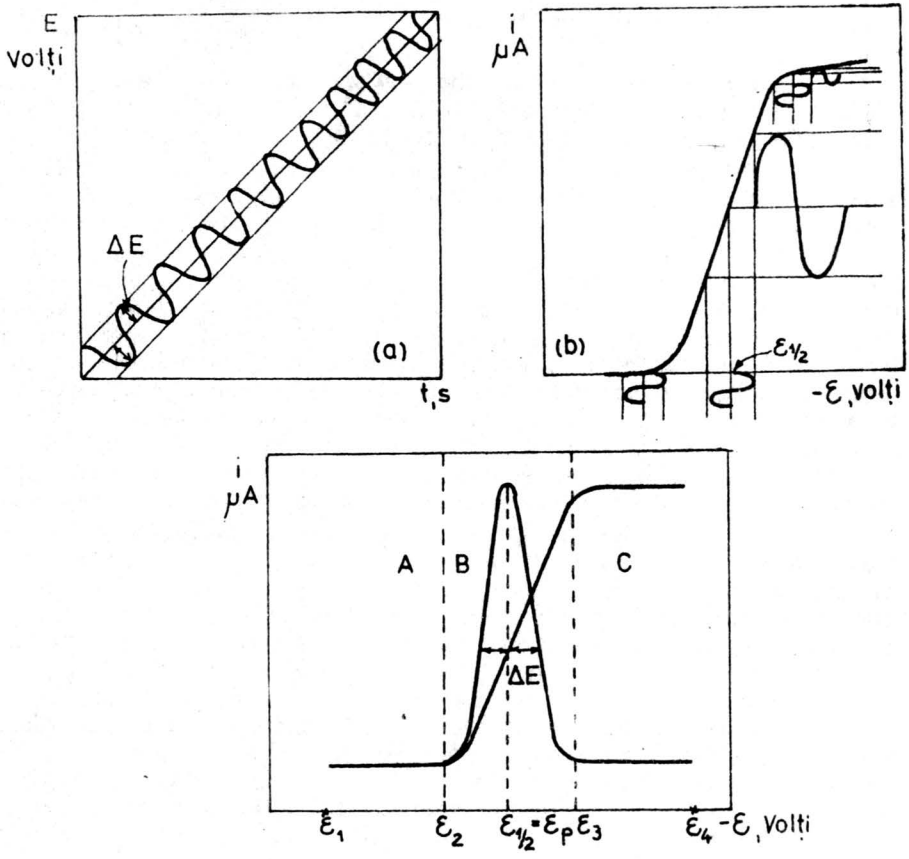


Figura 3.38 - Principiul polarografiei în curent alternativ sinusoidal.

pe electrod nu poate fi oxidată în această regiune de potențial și deci în circuit nu apare o componentă alternativă a curentului, ci numai curentul continuu corespunzător potențialului ε_4, componenta continuă nefiind însă în măsurare, curentul faradaic măsurat este zero ca și în regiunea A.

În regiunea B, în special la $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$, lucrurile vor decurge astfel: cînd potențialul devine mai negativ cu Δ E, se va produce o concentrație suplimentară de Red la suprafața electrodului. Acesta va fi re-oxidat atunci cînd revine la $\varepsilon_{1/2}$, dacă viteza de schimb a electronului între Ox și Red este suficient de mare ca Red să nu formeze substratul ulterior al reacției. Similar se petrec lucrurile cînd potențialul devine mai pozitiv cu Δ E, concentrația Red este descrescătoare. Deci, cînd $\varepsilon_{1/2}$ este modulat cu o tensiune sinusoidală de aplitudine Δ E, variațiile mici de potențial dau naștere unui curent alternativ de valoare maximă, deoarece vitezele reacțiilor de reducere și de oxidare, practic au valori egale. Prin urmare, cînd potențialul continuu aplicat electrodului în regiunea B este mai pozitiv decît

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\varepsilon_{1/2}$ (prima parte a polarogramei clasice) şi este modulat cu o tensiune alternativă de amplitudine ΔE, rezultă un curent a cărui intensitate este mai mică decît cea obişnuită la $\varepsilon_{1/2}$, deoarece în această zonă viteza reacţiei de reducere este mai mică decît viteza reacţiei de oxidare. Similar, dacă potenţialul este mai negativ decît $\varepsilon_{1/2}$, dar nu în regiunea curentului limită, intenistatea curentului alternativ este, de asemenea, mai mică deoarece aici viteza reacţiei de reducere este mai mică. Mărimea curentului creşte cu creşterea gradului de reversibilitate al reacţiei studiate.

În polarografia în curent alternativ sinusoidal este măsurat numai curentul alternativ cauzat de modificarea potenţialului de electrod. Prin urmare, componenta capacitivă a curentului alternativ este înregistrată împreună cu cea faradaică şi, deci, această tehnică, în acest aranjament nu poate fi cu mult mai sensibilă decît polarografia clasică.

Considerînd semnalul de răspuns al sistemului, intensitatea curentului alternativ de amplitudine mică ($\Delta E \leq 5 mV$), intensitatea curentului care conduce la obţinerea polarogramelor pentru reacţii reversibile, este descrisă de relaţia:

$$I(\omega t) = \frac{z^2 F^2 A C_{Ox}^0 (\omega D)^{\frac{1}{2}} \Delta E}{4RT \cosh^2(j/2)} \sin(\omega t + \pi/4), \qquad (3.171)$$

unde:

A = aria suprafeţei electrodului;

C_{Ox}^0 = concentraţia speciei electroactive în soluţie;

ω = viteza unghiulară (pulsaţia);

D = coeficientul de difuzie al speciei electroactive;

t = timpul;

$j = (\varepsilon_{cc} - \varepsilon^r_{1/2}) zF/RT$;

ε_{cc} = componenta continuă a potenţialului aplicat electrodului

$\varepsilon_{1/2r}$ = potenţialul de semiundă reversibil în curent continuu.

Valoarea maximă a intensităţii curentului măsurat în polarografia în curent alternativ sinusoidal este, în general, o funcţie de concentraţia speciei electroactive şi este utilizată în mod normal ca parametru de bază în aplicaţiile analitice cantitative ale acestei tehnici. Pentru o reacţie reversibilă de electrod intensitatea curentului maxim este descrisă de ecuaţia:

$$I_p = \frac{z^2 F^2 A C_{Ox}^0 (\omega D)^{1/2} \Delta E}{4RT} \sin(\omega t + \frac{\pi}{4}), \qquad (3.172)$$

care, ca şi expresia (3.171) este o funcţie sinusoidală în care I este defazat cu $\frac{\pi}{4}$ radiani faţă de tensiunea aletrnativă sinusoidală aplicată electrodului picător de mercur. Potenţialul de pic, ε_p, este potenţialul corespunzător valorii I_p şi este relativ apropiat de potenţialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$, indicat de polarograma în curent continuu ($\varepsilon_p = \varepsilon_{1/2}$,). ε'_p este caracteristic pentru o anumită specie electroactivă într-un anumit mediu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Forma polarogramei în curent alternativ sinusoidal este descrisă de reacţia:

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon^{r}_{\frac{1}{2}} + \frac{2RT}{zF} \ln\left(\left(\frac{I_p}{I}\right)^{\frac{1}{2}} \pm \left(\frac{I_p - I}{I}\right)^{\frac{1}{2}} \right), \qquad (3.173)$$

care permite să se arate că potenţialul de pic al undei, ε_p, este egal cu $\varepsilon^{r}_{1/2}$ pentru o reacţie reversibilă de electrod. Ecuaţia (3.173) are aceeaşi formă ca derivata polarogramei în curent continuu obţinută pentru o reacţie reversibilă de electrod..

Din examinarea ecuaţiei (3.173) se poate observa că ε_{cc} la jumătatea înălţimii polarogramei, cînd $I = I_p/2$ este dat de:

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{2RT}{zF} \ln(\sqrt{2} - 1) \qquad (3.174)$$

sau

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{\frac{1}{2}} + \frac{2RT}{zF} \ln(\sqrt{2} + 1) \qquad (3.174)$$

(3.175)

unde cele două soluţii corespund celor două părţi echivalente ale polarogramei în curent alternativ simetrice. Prin înlocuireaa ecuaţiei (3.174) şi (3.175), se obţine lărgimea polarogramei în curent alternativ la semiînălţime, $b_{1/2}$:

$$b_{1/2} = \frac{2RT}{zF} \ln\left(\frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1}\right) = 1{,}152 \cdot 2{,}303 \cdot \frac{RT}{zF} \qquad (3.176)$$

La 25°C $b_{1/2}$ din ecuaţia (3.176) are valori apropiate de 90/z mV, iar măsurarea experimentală a lărgimii la semiînălţime constituie o verificare a reversibilităţii sau ireversibilităţii proceselor de electrod în curent alternativ - armonica fundamentală. Pentru reacţii reversibile de electrod, cînd $\Delta E \leq 8/n$ mV, reprezentarea grafică a funcţiei $\varepsilon_{cc} = \log\left\{ (I_p/I)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I}\right)^{1/2} \right\}$ poate fi perfect liniară pe o porţiune cuprinsă între 10% şi 90% din aceasta, a cărei pantă trebuie să fie $2 \cdot 2{,}303RT/zF = 118{,}3/z$ mV.

Din cele de mai sus reiese că pentru o reacţie reversibilă de electrod, intensitatea curentului alternativ măsurată este o funcţie sinusoidală, fiind defazată cu $\pi/4$ radiani faţă de tensiunea alternativă aplicată, depinzînd de o serie de parametrii caracteristici acestei tehnici ca: frecvenţa şi amplitudinea tensiunii alternative aplicate, deci $I = f(\omega, \Delta E)$, dar este independentă de k^0 (constanta transferului de sarcină eterogen) şi deoarece $A \approx m^{2/3}t^{1/3}$, este independentă şi de înălţimea coloanei de mercur pentru un timp de picurare controlat experimental. Potenţialul de pic, ε_p, este independent de concentraţie, de timpul de picurare al electrodului de lucru şi de forma undei polarografice.

Trebuie precizat că în polarografia în curent alternativ sinusoidal, procesele faradaice de electrod pot fi subîmpărţite în patru clase, astfel:

(1) Procese de electrod reversibile (difuzie controlată cu răspuns nernstian);

(2) Procese de electrod cvasireversibile:

(a) transfer de sarcină reversibil în curent continuu;

(b) transfer de sarcină cvasireversibil în curent continuu;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(3) Procese de electrod ireversibile;

(4) Procese de electrod cuplate cu reacţii chimice competitive şi cu fenomene de adsorbţie.

Subdivizarea în categoria proceselor de electrod cvasireversibile reflectă dualitatea timpului într-o polarogramă în curent alternativ. Fiind aplicate două tipuri de potenţiale, cel al curentului alternativ şi cel al curentului continuu, scala de timp este influenţată de un termen al curentului continuu (timpul de picurare) şi de un termen al curentului alternativ (frecvenţa). Astfel, într-un experiment de curent alternativ trebuie avut în vedere şi considerarea aspectului procesului în curent continuu.

Cele prezentate mai sus sînt valabile pentru procese de electrod reversibile, pentru care undele obţinute sînt controlate doar de difuzie la toate potenţialele, situaţii întradevăr destul de rar întîlnite în practică. Pentru acest gen de procese, valorile lui k^0 sînt cuprinse între 0,5cm.s^{-1} şi 1 cm.s^{-1}, la frecvenţe ≤100Hz, lucru care dovedeşte că polarografia în curent sinusoidal poate fi utilizată pentru studiul reacţiilor de electrod cu cinetici mai rapide decît cele accesibile polarografiei clasice.

În cazul proceselor cvasireversibile şi ireversibile de electrod, curbele $i=f(\varepsilon)$ au formă tot de pic, dar potenţialul de pic poate diferi considerabil de potenţialul de semiundă polarografic reversibil $\varepsilon_{1/2r}$.

Mărimea intensităţii curentului alternativ $I(\omega t)$ pentru un proces cvasireversibil sau ireversibil de electrod, este o funcţie destul de complicată. Spre deosebire de cazul proceselor reversibile, $I(\omega t)$ este proporţional cu α, coeficientul transferului de sarcină. Pentru un proces ireversibil de electrod, intensitatea curentului maxim de pic este descrisă de o expresie de forma:

$$I_p = \left(\frac{\nu}{3\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{z^2 F^2 A C^0 D^{\frac{1}{2}} \Delta E}{RT} \qquad (3.177)$$

iar poziţia undei reversibile este descrisă de relaţiile:

$$\varepsilon_p = \varepsilon^r_{1/2} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(\frac{1{,}349 k_s t^{1/2}}{D^{1/2}}\right) - \frac{RT}{2\alpha z F} \ln Q \qquad (3.178)$$

unde:

$$Q = 1{,}904\ (\omega t)^{1/2} \qquad (3.179)$$

$$D = D_{ox} \cdot D_{Red} \qquad (3.180)$$

Din:

$$\varepsilon^r_{1/2} = \varepsilon^{r/2} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(\frac{1{,}349 k_s t^{1/2}}{D^{1/2}_{Ox}}\right) \qquad (3.181)$$

rezultă că:

$$\varepsilon_p - \varepsilon^{r}_{1/2} = -\frac{RT}{2\alpha z F} \ln Q \qquad (3.182)$$

Acest rezultat indică faptul că valoarea ε_p în curent alternativ pentru sistemele ireversibile este deplasată substanţial către valori mai catodice (în sens negativ) faţă de $\varepsilon_{1/2}$. De asemenea, undele ireversibile în curent alternativ sînt caracterizate şi de alte trăsături. Undele sînt extrem de largi şi au o sensibilitate foarte scăzută la variaţia concentraţiei (curent mic pe unitatea de concentraţie) în comparaţie cu undele proceselor de electrod reversibile în curent alternativ. Pentru procese de electrod total ireversibile, în general, în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aplicaţiile analitice, polarografiei în curent alternativ sinusoidal îi vor fi prezentate serviciile polarografiei în curent continuu sau cele ale polarografiei impulsionale.

În afara măsurării armonicii fundamentale a curentului alternativ, a cărei reprezentare în funcţie de potenţialul continuu aplicat electrodului de lucru, constituie polarograma convenţională în curent alternativ sinusoidal, se pot măsura şi armonicele de ordin superior. Componentele de ordin superior ale curentului apar la frecvenţe ce reprezintă multipli întregi ai frecvenţei fundamentale, ν_0. Impedanţa reacţiei de electrod este un element nelinear de circuit, iar curentul alternativ - componenta faradaică, ce apare sub acţiunea tensiunii alternative, va conţine pe lîngă frecvenţa de bază, ν_0 şi multiplii întregi ai acesteia (armonice: $2\nu_0$, $3\nu_0$, $4\nu_0$). Curentul capacitiv, care nu conţine armonici, poate fi deci eliminat prin înregistrarea armonicelor superioare ale curentului faradaic. În scopuri analitice se utilizează cel mai des armonica secundară (figura 3.39).

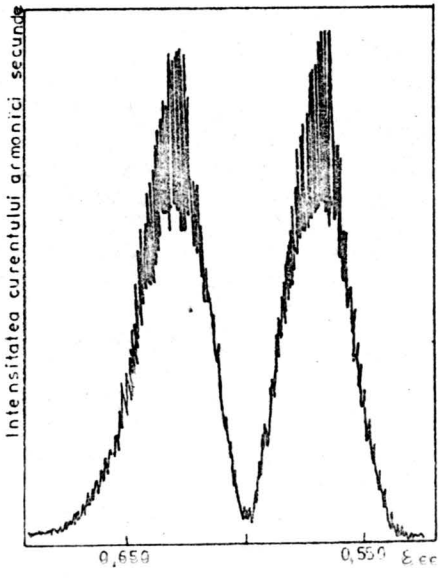


Figura 3.39 - Polarograma în curent alternativ sinusoidal - armonica secundară pentru Cd^{2+} 3mM în Na_2SO_4 1M; $\omega/2\pi$=80 Hz, ΔE=5mV

Dacă unei celule electrochimice de tip polarografic i se aplică simultan două frecvenţe ν_1 şi ν_2 atunci comportarea neliniară de $(\nu_1 + \nu_2)$ la $(\nu_1 - \nu_2)$ este la fel de convenabilă ca şi în cazul armonicelor superioare. Astfel, măsurarea componentei $(\nu_1 - \nu_2)$ face obiectul **polarografiei cu intermodulare**, în care raportul dintre curentul faradaic şi cel capacitiv devine foarte favorabil.

În orice reţea de curent alternativ, curenţii alternativi se află într-o anumită relaţie de fază faţă de tensiunea de alimentare, iar mărimile lor la diferite unghiuri de fază sînt legate vectorial. Dacă intensitatea curentului capacitiv şi cea a curentului faradaic prezintă relaţii de fază diferite unul faţă de altul şi dacă măsurarea curentului alternativ ce traversează celula polarografică se face la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

anumite unghiuri de fază, atunci va fi posibilă deosebirea curenților și măsurarea numai a curentului faradaic la unghiuri de fază specifice. În polarografia în curent alternativ sinusoidal, componenta capacitivă a intensității curentului alternativ este defazată cu 90^0 față de tensiunea alternativă de alimentare. Intensitatea curentului faradaic dovedește o relație de fază care depinde de natura procesului de electrod. Astfel, pentru procese de electrod reversibile în curent alternativ, defazajul este de 45^0 față de tensiunea aplicată. În cazul proceselor cvasireversibile în curent alternativ, unghiul de fază va fi apropiat de 45^0 pentru polarografia în curent alternativ la frecvențe joase cînd sistemul se apropie de condițiile de reversibilitate (difuzie controlată). La frecvențe înale, îndepărtarea semnificativă de la reversibilitate, determină unghiuri de fază mai mici decît 45^0.

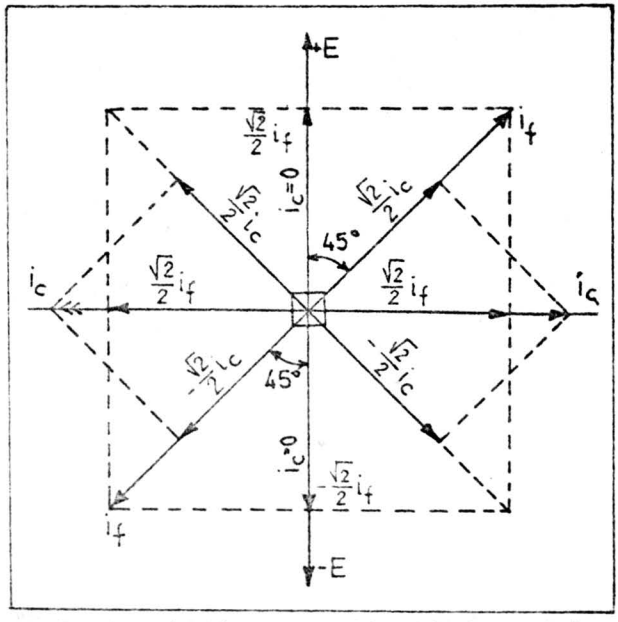


Figura 3.40 - Relația de fază între curentul faradaic, i_f, curentul capacitiv, i_c și tensiunea alternativă aplicată, u

În figura 3.40 sînt ilustrate relațiile de fază între intensitatea curentului faradaic și intensitatea curentului capacitiv. Din această figură și din cele discutate mai sus, rezultă că măsurările pot fi efectuate la 0^0 sau la 180^0 față de tensiunea alternativă aplicată, cînd componenta curentului capacitiv este nulă, iar semnalul măsurat va fi $\pm \sqrt{2}/2$ din intensitatea curentului faradaic, pentru un proces de electrod reversibil în curent alternativ. Prin urmare, discriminarea curentului capacitiv este realizată utilizînd un detector de fază, capabil să detecteze numai acea componentă a curentului alternativ sinusoidal ce corespunde unui anumit unghi de fază.

Din cele de mai sus pot fi apreciate avantajele teoretice și practice ale utilizării polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă față de polarografia în curent alternativ-sinusoidal convențională.

Un aspect deosebit de important al polarografiei în curent alternativ sinusoidal îl constituie faptul că numai procesele de electrod generează semnale ci și variațiile de densitate de sarcină electrică la interfață, legate de variația

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

capacității stratului dublu electric. Curentul capacitiv corespunzător poate fi utilizat la determinări de specii inactive din punct de vedere electrochimic dar care însă se adsorb pe interfață la un anumit potențial aplicat electrodului de lucru.

În domeniul de potențiale în care are loc adsorbția (desorbția), capacitatea stratului dublu electric variază puternic, ceea ce conduce la variații bruște ale curentului (figura 3.41). Astfel, soluția de bază, dacă este suficient de

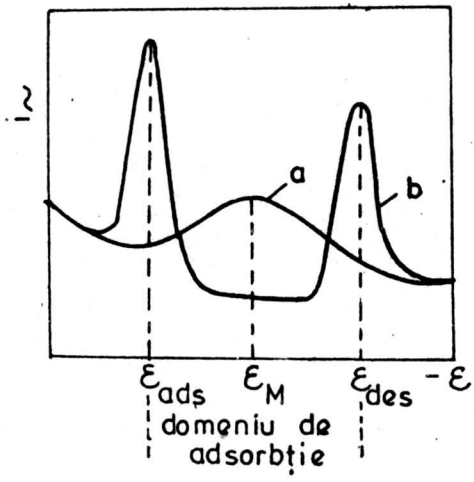


Figura 3.41 - Curbe tensametrice. (a) curba pentru soluția de bază (KCl 0,1M); (b) curba pentru soluția de bază + substanța tensioactivă. ε_{ads}-potențialul de adsorbție ε_{des} potențialul de desorbție; ε_M-potențialul de zero electrocapilar

concentrată, prezintă un maxim la puctul zero electrocapilar (curba a), iar în prezența substanței tensioactive apar două maxime (curba b). Asemenea curbe se numesc **curbe tensametrice**, iar metoda se numește **tansametrie**.

Printre avantajele polarografiei în curent alternativ-sinusoidal față de polarografia clasică pot fi amintite:

- Semnalul obținut în polarografia în curent alternativ sinusoidal este necumulativ, fiecare component avînd un maxim al intensității curentului alternativ, după care curentul revine la zero;
- Prezintă o seiectivitate și o rezoluție mult mai bună decît polarografia clasică;
- Limita de detecție este mult mai coborîtă: $\approx 1.10^{-7}$ mol.L^{-1};
- Prezintă posibilitatea de a determina substanțe inactive din punct de vedere electrochimic dar care manifestă proprietăți tensioactive (metoda tensametrică).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2.2. Polarografia cu undă pătrată

Polarografia cu undă pătrată (Square Wawe Polarography) a fost imaginată de către doi cercetători de la Centrul Atomic Harwel- Marea Britanie, G.C.Barker şi I.L.Jenkins, în scopul obţinerii unei metode care să prezinte avantajele polarografiei în curent alternativ sinusoidal, dar cu o sensibilitate crescută. În polarografia în curent alternativ sinusoidal există un curent capacitiv produs de modificare periodică a sarcinii stratului dublu electric, pe lîngă curentul capacitiv principal cauzat de creşterea picăturii de mercur pe durata timpului de viaţă al acesteia. Prin urmare, polarografia cu undă pătrată trebuie să ţină cont de cele două componente ale curentului capacitiv. Principiul acestei tehnici este următorul: la o tensiune continuă uniform variabilă aplicată între electrodul picător de mercur şi electrodul de lucru într-un domeniu de potenţial dorit, se suprapune o tensiune cu undă pătrată de amplitudine relativ mică (≤32mV) şi frecvenţă cuprinsă între 225Hz şi 250Hz. Prin urmare, la regimul staţionar creat de tensiunea continuă operată, se suprapune un regim nestaţionar, periodic, de mică aplitudine, care nu perturbă pe primul. Curentul polarografic rezultat este format din două părţi: o parte continuă legată de potenţialul de electrod prin relaţia i=f(ε)în regim staţionar şi o parte alternativă. Cu ajutorul unui filtru convenabil se măsoară numai componenta alternativă, care, de fapt, este suma a doi curenţi; (a) curentul faradaic de electroliză şi (b) curentul capacitiv rezultat din creşterea picăturii de mercur şi din modificarea stratului dublu electric sub acţiunea tensiunii cu undă pătrată, variaţiile lor fiind prezentate în figura 3.42. În timp ce curentul capacitiv descreşte exponenţial în

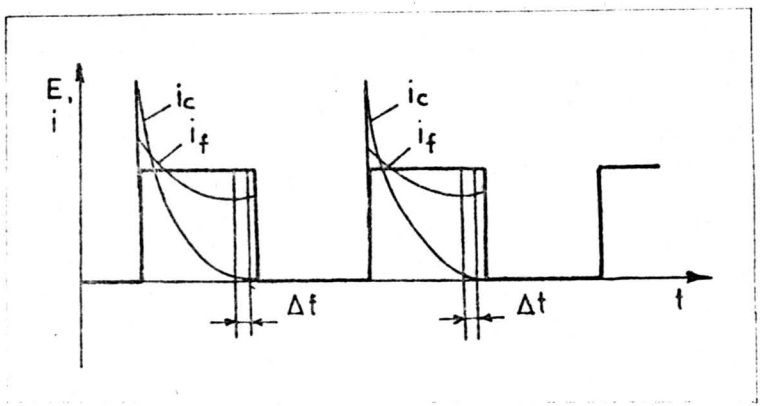


Figura 3.42 - Principiul polarografiei cu undă pătrată

funcţie de timp $i_c \approx e^{-t}$, devenind neglijabil la sfîrşitul fiecărei semiperioade, curentul faradaic variabil variază mult mai lent $i_f = t^{-1/2}$, astfel încît este posibil să se separe curentul capacitiv, dacă măsurătoarea se efectuează doar pe ultima parte a fiecărei semiperioade, atunci cînd curentul capacitiv devine neglijabil. Astfel, aparatele comerciale utilizeaza o singură frecvenţă de 225Hz, valoarea mai avantajoasă pentru a elimina interferenţele date de armonicele tensiunii de alimentare de la reţea (50Hz) şi pentru o separare convenabilă a curentului capacitiv. Cu această valoare a frecvenţei, durata unei semiperioade este 2,2ms,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

curentul este măsurat după 2ms, timp suficient pentru ca curentul capacitiv să devină neglijabil.

Curentul capacitiv rezultat din creşterea picăturii se elimină măsurînd intensitatea curentului numai la sfîrşitul timpului de picurare cînd creşterea suprafeţei electrodului în unitatea de timp este foarte mică.

Pentru ca stratul dublu electric al electrodului să se poată încărca şi descărca rapid, deci, curentul capacitiv să poată descreşte rapid în funcţie de timp, este esenţial ca conductibilitatea soluţiei să fie suficient de ridicată, deoarece curentul de încărcare al unui condensator variază în timp conform relaţiei:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \exp(\frac{t}{RC}) \qquad (3.183)$$

unde ΔE este amplitudinea tensiunii aplicate armăturilor condensatorului; C este capacitatea; R este rezistenţa circuitului. În cazul polarografiei cu undă pătrată, C este capacitatea stratului dublu, R este rezistenţa celulei, iar ΔE este amplitudinea tensiunii pătrate aplicate. Dacă se calculează timpul după care curentul capacitiv devine 1/100 din valoarea sa maximă se obţine: $\log 10^{-3} = -t/RC$, deci $t = 5RC$. Cu o frecvenţă de 225Hz şi admiţînd pentru capacitatea stratului dublu o valoare de 4μ F, face ca R să fie mai mic decît 100Ω. Aceasta implică utilizarea unui electrolit indiferent la o concentraţie de aproximativ 1 $mol.L^{-1}$.

Sensibilitatea maximă a polarografiei cu undă pătrată nu este limitată atît de creşterea zgomotului de fond al circuitelor electronice, cît de instabilitatea răspunsului atunci cînd un film de soluţie pătrunde la extremitatea capilarei între mercur şi sticlă. Este foarte dificil de tratat acest efect în mod cantitativ, atît din punct de vedere teoretic, cît şi din măsurări, deoarece curentul de răspuns al capilarei depinde de timp, de dimensiuni, de un eventual pretratement şi de vîrsta capilarei, de potenţialul electrodului şi de compoziţia soluţiei. După Barker, zgomotul introdus de acest fenomen este de aproximativ patru ori mai important decît cel dat de circuitele electronice. Este posibil să se înlăture, în parte, importanţa acestui zgomot, utilizînd capilare de un tip special, cu un fel de bulă la extremitatea din soluţie, sau prin tratarea capilarei cu un compus siliconic, dar asemenea capilarei nu pot fi folosite în soluţii acide la potenţiale mai negative decît -0,90V vs.ESC.

Polarografia cu undă pătrată prezintă foarte mari posibilităţi atît în domeniul analizei cantitative cît şi al studiilor fizico- chimice. Din punctul de vedere al sensibilităţii, pot fi detectaţi ioni reductibili reversibil pînă la o concentraţie de $4.10^{-8} mol.L^{-1}$, pentru z=2.

Puterea de rezoluţie este apreciată a fi excelentă, deoarece este posibil să se dozeze simultan specii electroactive al căror potenţial de semiundă nu diferă cu mai puţin decît 45mV. De asemenea, se pot determina concentraţiile componentelor amestecurilor în raporturi de concentraţie de 1:50.000, graţie utilizării unui filtru special care permite separarea componentei alternative de curentul continuu de difuzie în mod perfect. Aceasta constituie un fapt remarcabil, evitînd astfel separările lungi şi greoaie, de exemplu, în cazul analizei de aliaje.

Conform celor afirmate de Barker, pentru amplitudini mici, $\Delta E << RT/zF$, mărimea intensităţii curentului maxim de pic pentru un proces reversibil de electrod, este descrisă aproximativ de relaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I_p = \frac{kz^2F^2 \Delta E \cdot D^{1/2} C}{RT} \qquad (3.184)$$

unde k este o constantă pentru unda pătrată de amplitudine Δ E și frecvență fixată. Asemănarea răspunsului cu cel obținut în polarografia în curent alternativ sinusoidal este evidentă, iar parametrii curbei polarografice vor fi tot amplitudinea picului, I_p și potențialului de pic, ε_p, care:

- pentru procese reversibile de electrod (sisteme rapide):
  - $\varepsilon_p = \varepsilon_{1/2}$
  - $I_p = k.C$ (proporțional cu concentrația analitului);
- pentru procese ireversibile de electrod (sisteme lente):
  - $\varepsilon_p \neq \varepsilon_{1/2}$
  - $I_p = k'C$; $k' = f(k^0, \alpha)$; $k' < k$

Dintre avantajele polarografiei cu undă pătrată pot fi amintite:

- limită de detecție coborîtă (1.10^{-7}mol.L^{-1} pentru procese reversibile de electrod și 1.10^{-6}mol.L^{-1} pentru procese ireversibile);
- produce polarograme de tip derivativ (sub formă de maxim);
- rezoluția și puterea de separare este mai bună decît în cazul polarografiei în curent alternativ sinusoidal.

Ca un dezavantaj poate fi amintit faptul că parametrii cinetici ai procesului de electrod influențează semnalul analitic, fapt care conduce la scăderea sensibilității metodei.

3.2.3. Polarografia impulsională (cu impulsuri)

Polarografia impulsională sau polarografia cu impulsuri (Pulse Polarography) a fost imaginată și dezvoltată de către Barker și Gardner în scopul creșterii sensibilității polarografiei cu undă pătrată. Cauza principală care limitează polarografia cu undă pătrată, din punctul de vedere al sensibilității, este nereproductibilitatea curentului de răspuns al capilarei. Acest curent parazit variază de la o picătură la alta, provocînd un zgomot de aproximativ patru ori mai mare decît cel datorat circuitelor electronice.

Ideea de bază care a condus la înlăturarea acestui inconvenient a pornit de la faptul că acest curent de răspuns al capilarei descreşte mult mai rapid decît curentul faradaic de electroliză, dar mai lent decît curentul capacitiv și, deci, există posibilitatea înlăturării lui utilizînd frecvențe joase. Experiența a arătat că pentru a obține un cîștig apreciabil de performanțe, era necesar să se utilizeze o frecvență de aproximativ 10Hz în loc de 225Hz. Această frecvență este însă prea coborîtă, introducînd dificultăți date de numărul mic de pulsuri aplicate în intervalul de la sfîrșitul timpului de viață al picăturii.

În fața acestei situații, Barker și Gardrer au înlocuit tensiunea cu undă pătrată, de amplitudine constantă, printr-o serie de impulsuri de lungă durată (1/25s=40ms, în comparație cu 2,2ms în polarografia cu undă pătrată), fiecare dintre aceste impulsuri producîndu-se la un moment bine definit al vieții picăturii precedente). Ca și în polarografia cu undă pătrată, aceste impulsuri sînt suprapuse unei tensiuni continue aplicată în permanență electrozilor, tensiune care variază liniar în timp, la baleierea într-un domeniu de potențial dorit.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În polarografia impulsională există două variante de bază. În prima variantă, fiecare picătură de mercur formată primește un impuls de 40ms, fiind aplicat după 2 secunde de la desprinderea picăturii precedente, impulsurile de tensiune fiind liniar crescătoare în timp. În acest sens curentul înregistrat pentru o reacție electrochimică este sub forma unei polarograme normale, cu deosebirea că curentul de difuzie este mai intens decît în polarografia clasică. În ce-a de-a doua variantă, se suprapun impulsuri de amplitudine constantă (50mV), polarograma înregistrată fiind de data aceasta sub formă de pic, ca în cazul polarografiei în curent alternativ sinusoidal sau al polarografiei cu undă pătrată (figura 3.43). Şi în acest caz curentul ce traversează celula polarografică prezintă o componentă continuă şi una alternativă, care înglobează componenta capacitivă ce provine din încărcarea şi descărcarea stratului dublu pe durata aplicării impulsului şi componenta alternativă a curentului faradaic de electroliză dată de impulsul aplicat. Curentul măsurat trebuie să fie independent de componenta continuă a curentului faradaic cît şi de componenta capacitivă. Primul este eliminat cu ajutorul unui filtru ca în cazul celorlalte tehnici prezentate, iar curentul rămas este amplificat şi amplitudinea sa medie este măsurată pe durata celor 16,7ms care preced sfîrşitul impulsului, deci atunci cînd curentul capacitiv a devenit neglijabil.

Pentru operarea în modul impulsional normal, pot fi distinse două tipuri de instrumente:

(1) Acelea la care semnalul de ieşire este simplu, iar intensitatea curentului este măsurată după durata impulsului;

(2) Acela la care semnalul de ieşire este diferența între curentul măsurat la intervale de timp selectate după durata în timp şi intensitatea curentului măsurat înaintea aplicării impulsului cînd electrodul se află la potențialul inițial.

Dintre acestea, mai potrivit pentru polarografia impulsională normală este ultimul, deoarece înlătură efectele produse în curent continuu.

În **polarografia impulsională diferențială** semnalul măsurat este diferența dintre intensitatea curentului măsurat înainte şi după aplicarea impulsului, forma curbei este de tip derivativ (pic) cu maximul în apropierea potențialului de semiundă $\varepsilon_{1/2}$, dacă perturbația (amplitudinea impulsului) esto sificient de mică.

În **polarografia impulsională normală** relațiile $i=f(\varepsilon)$ sînt relativ simple şi asemănătoare celor din cazul polarografiei clasice, dar curenții per unitatea de concentrație sînt mult mai intenşi. Pentru un proces reversibil de electrod de tipul $A+ze=B$, curba intensitate-potențial este descrisă de ecuația aproximativă (ecuația Cottrell):

$$i = zFCA\sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t_m}}\left(\frac{1}{1-p}\right) \qquad \textbf{(3.185)}$$

unde $P=\exp(zF/RT)(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})$, i_a, t_m este intervalul de timp scurs între aplicarea impulsului şi măsurarea intensității curentului. Atunci cînd amplitudinea impulsului devine mai negativă decît $\varepsilon_{1/2}$, P tinde către zero; în aceste condiții curentul limită i_l dat de ecuația lui Cottrell:

$$i_l = zFCA\sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t_m}} \qquad \textbf{(3.186)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

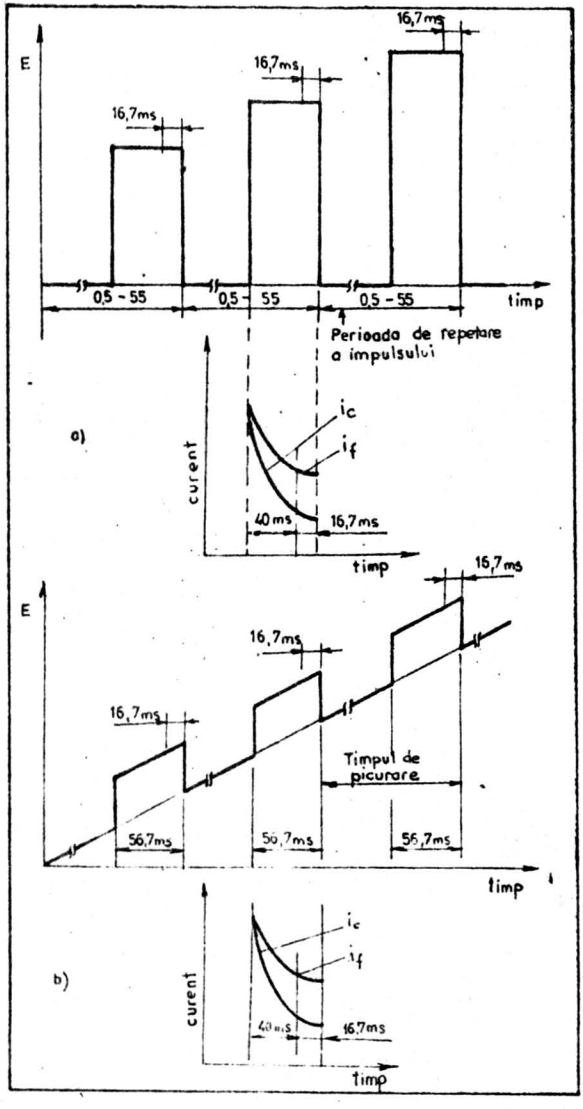


Figura 3.43 - Forma undei de potențial utilizate în polarografia impulsională. (a) în polarografia impulsională normală; (b) în polarografia impulsională diferențială.

Ecuația curbei $i=f(\varepsilon)$ pentru un proces reversibil de electrod poate fi scrisă, prin urmare, analog ecuației Heyrowsky-Ilkovic din polarografia clasică, astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon'_{1/2} + 2{,}303\frac{R\,\Gamma}{zF}\log\left(\frac{i_e - i}{i}\right) \qquad \textbf{(3.187)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece ecuația lui Ilcovic se aplică proceselor reversibile și ireversibile, similar se petrec lucrurile și în polarografia impulsională. Împărțind ecuația lui Cottrell la ecuația lui Ilkovic, rezultă:

$$\frac{i_{e(puls\ normal)}}{i_{d(polarografie\ c.c)}} = \frac{\tau^{1/6}}{\sqrt{\frac{7}{3}\, t_m^{1/2}}} \tag{3.188}$$

unde τ este timpul de picurare utilizat pentru obținerea curenților polarografici în curent continuu controlați de difuzie, iar t_m este durata impulsului definit mai sus. Acest raport scoate în evidență creșterea sensibilității obținută în polarografia impulsională normală față de polarografia clasică. În polarografia clasică este cunoscut faptul că ecuațiile lui Ilkovic sînt numai aproximative. Similar, în polarografia impulsională normală, soluții mai exacte pentru problema curentului de difuzie sînt disponibile luînd în considerație ecuația de forma:

$$i_e = 4{,}62\cdot 10^{-4} z C D^{1/2} q^{2/3} t_m^{1/6} F(\alpha)(1+1{,}35\, g(\alpha)\, \gamma_k) \tag{3.189}$$

unde:

$$\alpha = \frac{t_m}{t_p + t_m} \tag{3.190}$$

t_p=durata de timp în care de la începutul formării picăturii pînă la aplicarea impulsului

$$F(\alpha) = \alpha^{-1/3}\left\{1+\frac{1}{3}\alpha+\frac{7}{54}\alpha^2+\frac{4}{81}\alpha^3+\frac{11}{648}\alpha^4+\frac{77}{17496}\alpha^5\right\} \tag{3.191}$$

$$g(\alpha) = \frac{\alpha^{1/3}}{F(\alpha)}\left\{1-\frac{5}{48}\alpha^2-\frac{25}{432}\alpha^3-\frac{65}{5184}\alpha^4\right\} \tag{3.192}$$

$$\gamma_K = 5{,}04\, D^{1/2} t_m^{1/6} q^{-1/3} \tag{3.193}$$

Factorii numerici din ecuațiile (3.191)-(3.193) sînt valabili la 25°C. Dacă t_p=0 (α =1), atunci $t_m=\tau$ și ecuația (3.193) devine ecuația lui Matsuda sau o extindere a ecuațiilor lui Ilkovic valabile pentru polarografia clasică. Totuși ecuația lui Cottrell este mai convenabil de utilizat în scopuri analitice.

Parametrul timp în polarografia impulsională normală este guvernat în mod esențial de durata impulsului, motiv pentru care sînt întîlnite și procese cvasireversibile de electrod.

Pentru un proces de electrod total ireversibil, ecuația curbei i=f(ε) este analogă cu cea obținută în curent continuu și pentru o reacție de reducere

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^r_{1/2} + \frac{2{,}303RT}{zF}\log\left(2{,}31 k_s \sqrt{\frac{t_m}{D}}\right) \tag{3.194}$$

Dacă ecuația curbei i=f(ε), (3.187), scrisă pentru un proces reversibil de electrod, este diferențiată, iar curentul limită controlat de difuzie este substituit din ecuația Cottrell, se obține expresia:

$$\Delta i = \frac{z^2 \cdot F^2}{R\Gamma} A \cdot C \cdot - \left(\Delta E \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \cdot \frac{P}{(1+P)^2}\right) \tag{3.195}$$

unde Δ i este **intensitatea curentului impulsional diferențial**, iar ΔE amplitudinea impulsului. Această ecuație este valabilă numai pentru cazul unor amplitudini mici deoarece o metodă diferențială poate fi aproximată printr-o derivată.

O soluție valabilă pentru valorile lui Δ E oferă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta i = z\,FAC\,\sqrt{\frac{D}{\pi \cdot tm}} \cdot \frac{P_A \sigma^2 - P}{\sigma + P_A \sigma + P_A + P_A^2 \sigma} \qquad (3,196)$$

unde:

$$P_A = \exp \frac{zF}{R\tau}\left\{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}\right\} - \varepsilon^r_{1/2} \qquad (3.197)$$

$$\sigma = \exp \frac{zF}{R\tau}\left\{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2}\right\} \qquad (3.198)$$

$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \Delta E$, este amplitudinea impulsului

ε_2 = potențialul la care i_2 este măsurat după aplicarea impulsului.

$P_A = 1$ cînd Δi este un maxim, astfel că expresia pentru intensitatea curentului maxim de pic devine:

$$(\Delta i)_{max} = z\,FAC\,\sqrt{\frac{D}{\pi \cdot tm}} \cdot \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \qquad (3.199)$$

Dacă $-\Delta\varepsilon/2$ este mai mic decît RT/zF, această relație se reduce pentru cazul amplitudinilor mici la:

$$(\Delta i)_{max} = (n^2F^2/4RT)\,AC\,(-\Delta E) - \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot tm}} \qquad (3.200)$$

Cînd $(-\Delta\varepsilon/2)$ ia valori mari în raport cu RT/zF, $(\sigma-1)(\sigma+1)$ poate fi aproximat cu unitatea și $(\Delta i)_{max}$ devine o simplă expresie Cottrell.

Din ecuația (3.199), aparent ar rezulta că mărimea valorii ΔE ar conduce la creșterea valorii $(\Delta i)_{max}$. În practică, însă, este evident că o creștere a aplitudinii impulsului conduce la creșterea lărgimii picului (descrește rezoluția), lucru care este nedorit. Lărgimea la semiînălțime sau semilărgimea picului este definită ca lărgimea picului exprimată în mV la punctul în care intensitatea curentului este jumătate din intensitatea curentului maxim de pic. Derivata polarogramei în curent continuu sau polarograma impulsională diferențială la amplitudini mici, are o lărgime la semiînălțime $b_{1/2} = 3{,}52RT/zF = 90{,}4/z$mV la 25°C. Pentru valori mari ale lui $-\Delta E$, $b_{1/2} \longrightarrow -\Delta E$. În polarografia impulsională diferențială, valorile lui $b_{1/2}$ pentru toate valorile lui $-\Delta E$ și cu diferitele valori ale lui z, sînt prezentate în figura 3.44, figură în care valorile lui $b_{1/2}$ au fost calculate din expresia:

$$b_{1/2} = \frac{R\tau}{zF} \ln \frac{(y + \sqrt{y^2 - 4\sigma^2})}{(y - \sqrt{y^2 - 4\sigma^2})} \qquad (3.201)$$

cu:

$$y = \sigma^2 + 4\sigma + 1 \qquad (3.202)$$

În practică sînt utilizate valori ale lui ΔE cuprinse între1 și 100 mV, ca un compromis între valori mari și adecvate ale lui $(\Delta i)_{max}$. și o rezoluție adecvată. Din relațiile de mai sus se poate observa că potențialul de pic este dat de

$$\varepsilon_{pic} = \varepsilon^r_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \qquad (3.203)$$

Astfel, pentru un proces de reducere, potențialul de prc este modificat în direcție pozitivă cînd aptitudinea impulsului crește (ΔE este negativ pentru reducere).

Ecuația (3.199) arată că $(\Delta i)_{max}$ este o funcție liniară de concentrație. Aceata este adevărată numai pentru cazul proceselor reversibile de electrod, ca și în cazul polarografiei clasice. Cu toate acestea, procesele catalitice și alte perturbații ale procesului de electrod care influențează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

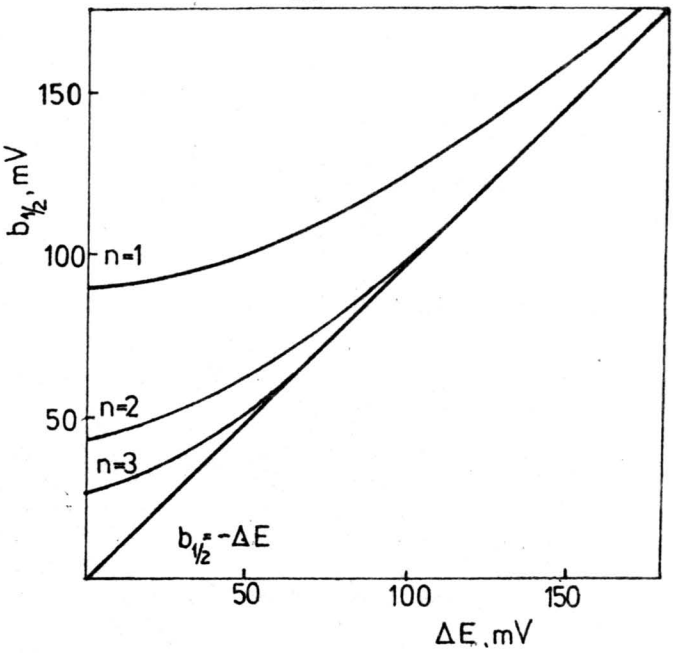


Figura 3.44 - Reprezentarea lărgimii la semiînălțimea picului ca o funcție de amplitudinea impulsului

reprezentările $i_d = f(c)$ din polarografia clasică au un efect analog în polarografia impulsională normală și diferențială față de i_l, respectiv $(\Delta i)_{max}$.

Pentru cazul transferului de electroni cvasireversibili sau total ireversibili, $(\Delta i)_{max}$ este bineînțeles o funcție de k_s și intensitatea curentului per unitatea de concentrație este mai mic decît pentru cazul reversibil.

Teoria disponibilă în prezent pentru procesele ireversibile de electrod nu este suficient de extensivă sau riguroasă. Ca și polarografia în curent sinusoidal sau polarografia cu undă pătrată, polarografia impulsională prezintă mari posibilități în domeniul analizei cantitative, cît și cel al studiilor fizico-chimice.

Din punctul de vedere a sensibilității, pentru ionii care sînt reduși reversibil pe electrodul picător de mercur, limita de detecție este de aproximativ 1.10^{-8} mol.L^{-1} (1ppb), deci tehnica este de aproximativ patru ori mai sensibilă decît polarografia cu undă pătrată și de aproximativ 1000 de ori mai sensibilă decît polarografia clasică. Pentru procesele de electrod ireversibile limita de detecție este în jur de 5.10^{-8} mol.L^{-1}, lucru scos în evidență în figura 3.45.

În privința puterii de separare, deci a rezoluției și selectivității se poate arăta că atunci cînd se utilizează impulsuri cu amplitudine de 35mV, este suficient ca potențialele de semiundă să difere cu 50mV pentru a putea separa două picuri de înălțimi egale. Cu impulsuri de 7mV amplitudine, selectivitatea este crescută, potențialele de semiundă putînd să difere numai cu aproximativ 30mV spre a putea fi separate picurile, dar sensibilitatea este diminuată de aproximativ cinci ori.

În privința interferențelor, în cazul sistemelor rapide (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Tl^{+}, Bi^{3+},...) se poate tolera o specie electroactivă redusă înaintea celei de dozat de 10^4 ori mai concentrată. În figura 3.46 este prezentat efectul mărimii pulsului de tensiune alternativă aplicată asupra mărimii intensității curentului maxim de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

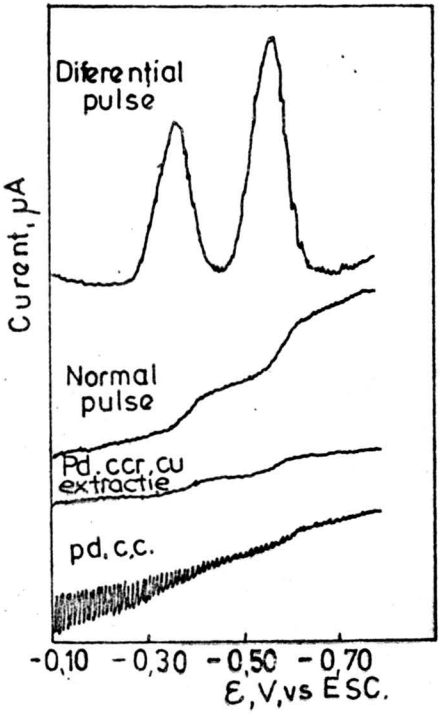


Figura 3.45 - Comparație a semnalelor obținute în diferite tehnici. 1ppm Pb^{2+} și Cd^{2+} în NHO_3 0,1 mol.L^{-1}. 20 μ A pe toată scala

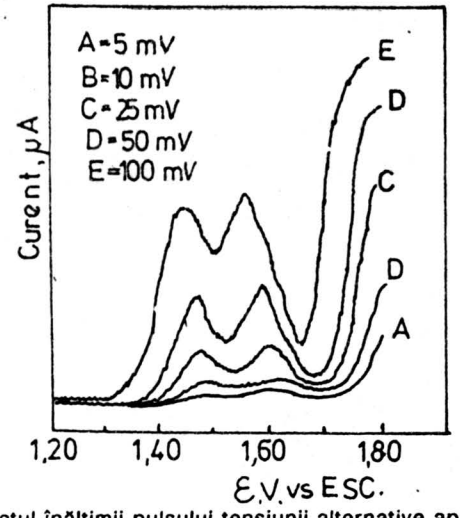


Figura 3.46 - Efectul înălțimii pulsului tensiunii alternative aplicate asupra mărimi intensității curentului maxim de pic și rezoluției. 20 ppmFe^{3+} și 20ppm Mn^{2+} pe toată scala; 5mV; timp de picurare: $\tau = 0,5$ sec.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

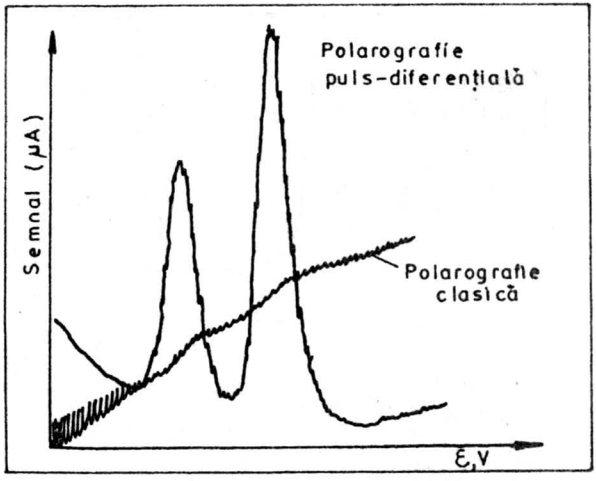


Figura 3.47 - Comparație între polarograma în curent continuu și polarograma impulsională diferențială obținute pentru reducerea medicamentului Chlordiazepoxide în 3 ml. H_2SO_4 0,05 mol.L^{-1}. Amplitudinea tensiunii de reducere = 50 mV.

pic și asupra selectivității și rezoluției, pentru reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} și Mn^{2+} la Mn^0.

3.3. Voltametria

Așa cum s-a precizat anterior, voltametria reprezintă înregistrarea, măsurarea și interpretarea curbelor intensitate-potențial pe o celulă electrolitică. Voltametria este considerată a fi o **tehnică activă** deoarece potențialul aplicat celulei poate forța modificarea concentrațiilor speciilor electroactive la suprafața electrodului prin reducere sau oxidare electrochimică, spre deosebire de tehnicile potențiometrice care sînt denumite **tehnici pasive,** deoarece ele se bazează pe tensiunea unei celule care este răspunsul simplu la activitatea unui analit dintr-o soluție.

În secțiunile anterioare ale acestui capitol au fost prezentate tehnicile voltametrice în soluție staționară care utilizau drept electrod de lucru electrodul picător de mercur, deci tehnicile polarografice. În cele ce urmează vor fi prezentate două tehnici voltametrice în soluție staționară ce utilizează drept electrozi de lucru staționari cu suprafață constantă în timp.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.1. Voltametria cu baleaj liniar

Voltametria cu baleaj liniar cu electrozi staţionari a fost adoptată ca o tehnică electroanalitică mult mai tîrziu decît polarografia clasică, primele consideraţii teoretice despre această tehnică aplicată proceselor reversibille au fost publicate de către Randles şi Sevcic în 1948. Această tehnică a avut utilizări semnificative decît cele raportate la ultimii ani cînd în electroanaliză au fost utilizaţi electrozii de mercur cu picătură suspendată. Principalele caracteristici ale acestei tehnici sînt: electrodul este caracterizat de o suprafaţă cu aria constantă în timp; soluţia este statică (în absenţa convecţiei); se studiază curbele $i=f(\varepsilon)$.

În cazul voltametriei cu baleaj liniar, ca şi în polarografie, este înregistrată variaţia intensităţii curentului în funcţie de potenţialul uniform variabil ($\varepsilon = \varepsilon_i + vt$; v=viteza de baleiere a potenţialului; ε_i= valoarea iniţială a potenţialului) aplicat electrodului de lucru, dar contrar polarografiei curba $i=f(\varepsilon_i)$ este sub formă de maxim (pic), care este prezentat în figura 3.48. Pe durata

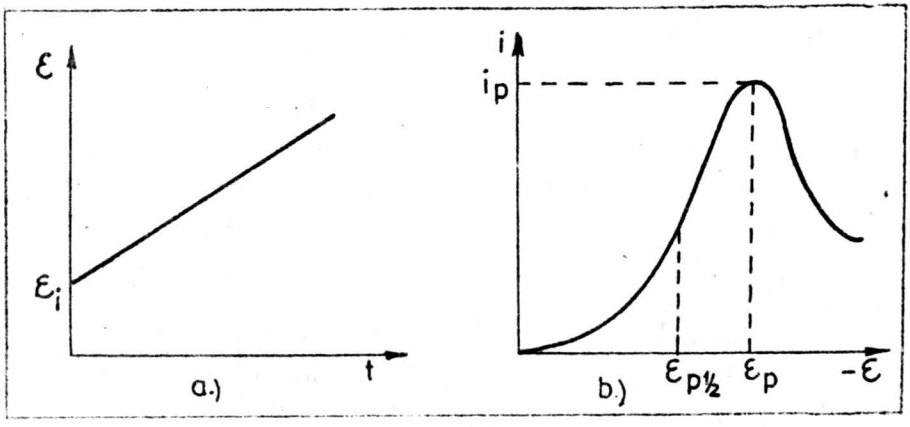


Figura 3.48 - Forma potenţialului aplicat electrodului de lucru în voltametria cu baleaj liniar (a) şi forma curbei $i=f(\varepsilon)$ obţinută în această tehnică (b).

măsurărilor, celula electrolitică trebuie să fie protejată de şocuri exterioare (transport prin convecţie), astfel încît mişcarea speciilor electroactive către suprafaţa electrodului să se realizeze numai prin difuzie.

Instrumentele utilizate în voltametria cu baleaj liniar pot fi foarte asemănătoare celor utilizate în polarografie, diferenţa consrînd numai în înlocuirea electrodului picător de mercur cu un microelectrod cu suprafaţă constantă. Ellectrodul picător de mercur poate fi utilizat în cazul particular în care viteza de modificare a potenţialului aplicat electrodului este mare astfel încît suprafaţa electrodului practic nu creşte pe durata timpului în care are loc înregistrarea curbei voltametrice, în voltametria cu electrozi staţionari.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Electrozii de mercur sub forma picăturilor suspendate sînt utilizaţi în mod obişnuit în această tehnică. Sînt acceptate şi alte forme de electrozi de mercur, cu condiţia ca suprafaţa acestora să fie mică, comparabilă cu cea a electrodului de referinţă. În afara mercurului pot fi utilizate de asemenea şi alte materiale pentru confecţionarea electrozilor indicatori. Uzual, acestea sînt alese din puctul de vedere al analizei sistemelor redox care reacţionează cu electrodul în domeniul potenţialelor pozitive (anodic). Sînt potriviţi în acest sens electrozii din platină de diferite forme, asemenea celor sub formă de plăcuţă plană şi filiformi. În ultimii ani asemenea electrozi au fost utilizaţi frecvent în studiul mecanismelor de oxidare a unui mare număr de compuşi organici. Ca materiale electrodice pot fi utilizate şi alte metale cum ar fi cele din grupa aurului şi cele din grupa platinei. În ultimii ani, frecvent au fost utilizaţi electrozii din grafit. Deoarece în cazul utilizării electrozilor de grafit se obţine un curent rezidual apreciabil, în vederea descreşterii acestuia sînt utilizaţi agenţi de impregnare organici, inactivi electrochimici pe un domeniu larg de potenţiale pozitive. În acest sens au fost utilizaţi cu succes electrozii din pastă de cărbune, care constau dintr-un amestec de grafit spectral pur şi ulei de parafină, pasta de cărbune umple cavităţi săpate în prese din telefon. O faţă a stratului de pastă este în contact cu soluţia, iar celalată cu un conductor metalic, uzual un conductor din cupru. Schema constructivă a unui asemenea electrod este prezentată în figura 3.49. Un mare avantaj al electrozilor din pastă de cărbune

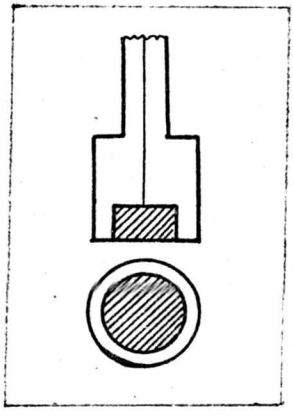


Figura 3.49.- Schema constructivă a unui electrod confecţionat din pastă de cărbune (secţiune verticală şi orizontală).

îl constituie obţinerea unui curent rezidual foarte redus la potenţiale mai pozitive decît -0,30V faţă de electrodul de calomel saturat.

Curenţii reziduali mici observaţi în cazul electrozilor din pastă de cărbune sînt daţi de mica capacitate, la rîndul ei fiind dată de particulele mari de substanţă ce leagă particulele de cărbune. Cînd în locul uleiului de parafină sînt utilizaţi alţi compuşi organici, cum ar fi tetraclorura de carbon, rezultatele sînt mai puţin satisfăcătoare.

Potenţialul aplicat electrodului indicator, care se modifică liniar în timp, este obţinut adesea cu ajutorul unui polarograf. În mod obişnuit viteza de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

baleaj este de 0,1-0,8V/minut. Astfel, avînd în vedere că polarografele moderne sînt mult mai versatile din punctul de vedere al vitezelor de baleaj (0,05-6V/mm), sînt foarte utilizate în voltametria cu baleaj liniar.

În cazul în care o substanţă reductibilă este prezentată în soluţie în afara electrolitului indiferent, ca urmare a modificării potenţialului electrodului de lucru către valori mai negative, rezultă o modificare a intensităţii curentului de reducere, prezentînd forma unui pic, aşa cum este prezentat în figura 3.48. Substanţa formată la suprafaţa electrodului în procesul de reducere poate fi reoxidată cînd direcţia de polarizare este inversă. Dacă reacţia este suficient de rapidă, oxidarea este observată în aceeaşi regiune de potenţial în care se formează picul de reducere. În continuare se consideră mecanismul de formare al unei asemenea curbe. În zona catodică începe procesul de reducere la un potenţial apropiat de potenţialul standard al speciei reductibile prezente în soluţie (cu condiţia ca procesul de electrod să fie rapid). Partea iniţială a curbei de reducere $i=f(\varepsilon)$ este foarte asemănătoare polarogramei în curent continuu a soluţiei. Diferenţa între polarogramă şi curba voltametrică în voltametria cu electrozi staţionari devine operantă cînd potenţialul negativ creşte către valori catodice, în sensul că apare un maxim (pic) la un potenţial ε_p mai mic decît potenţialele în care se manifestă curentul limită de difuzie pe polarogramă. La acest moment concentraţia depolarizantului la suprafaţa electrodului nu este încă zero. Polarizarea negativă suplimentară a electrodului conduce la o descreştere a intensităţii curentului, dată de descreşterea concentraţiei depolarizantului în regiunea electrodului.

Teoria proceselor rapide de electrod a fost elaborată de către Randles şi Sevcic în anul 1948. Astfel, ecuaţia Randles-Sevcic descrie intensitatea curentului de pic i_p pentru procesele reversibile de electrod:

$$i_p = 2{,}72.10^5 n^{3/2} D^{1/2} A.v^{1/2} C^0 \qquad (3.204)$$

Din ecuaţia (3.204) rezultă că intensitatea curentului de pic depinde de următorii factori: concentraţia depolarizantului în interiorul soluţiei (C^0); coeficientul de difuzie al speciei electroactive care se reduce sau se oxidează (D); aria suprafeţei electrodului (A); numărul de electroni schimbaţi în procesul elementar de electrod (z) şi de viteza de polarizare (v).

Creşterea intensităţii curentului cu creşterea vitezei de polarizare se subînţelege, deoarece grosimea stratului de difuzie descreşte şi gredienţi de concentraţie cresc cu creşterea vitezei de polarizare.

Dependenţa liniară a intensităţii curentului de pic, i_p, de concentraţia speciei electroactive din soluţie, dă posibilitatea acestei tehnici să fie utilizată în analiza cantitativă.

Dezvoltarea voltametriei cu electrozi staţionari a fost puternic legată de introducerea electrozilor de mercur cu picătură suspendată. Iniţial această tehnică a fost utilizată numai în electroanaliză, ulterior însă a fost utilizată cu succes în studiul mecanismelor proceselor de electrod, în special în cercetarea mecanismelor de oxidare şi de reducere a unui mare număr de compuşi organici. În acest caz, în contrast cu polarografia, substanţa produsă pe durata reducerii catodice rămîne în vecinătatea suprafeţei electrodului şi poate fi reoxidată cînd direcţia de polarizare este inversată.

Un factor care limitează aplicarea acestei tehnici este curentul capacitiv observat la viteze înalte de polarizare. Totuşi în cazul cînd există curenţi capacitivi mari, această tehnică poate fi utilizată pentru cercetarea structurii stratului dublu electric.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.2. Voltametria ciclică

Voltametria ciclică este, se pare, cea mai potrivită tehnică electrochimică pentru studiul speciilor electroactive. Multilateralitatea acestei tehnici combinată cu uşurinţa efectuării măsurării au condus la utilizarea extensivă a voltametriei cidice în domeniile electrochimiei, chimiei anorganice, chimiei organice şi biochimiei. Voltametria ciclică constituie adesea primul experiment executat într-un studiu electrochimic asupra unui compus, a unui material biologic sau a suprafeţei unui electrod. Eficienţa voltametriei ciclice rezultă din posibilităţile sale de observare rapidă a comportării redox într-un domeniu larg de potenţiale.

Voltametria ciclică constă în ciclarea potenţialului unui electrod care este imersat într-o soluţie neagitată şi măsurarea intensităţii curentului rezultat. Semnalul de excitare pentru voltametria ciclică este un potenţial variabil liniar de formă triunghiulară, de tipul celui prezentat în figura 3.50

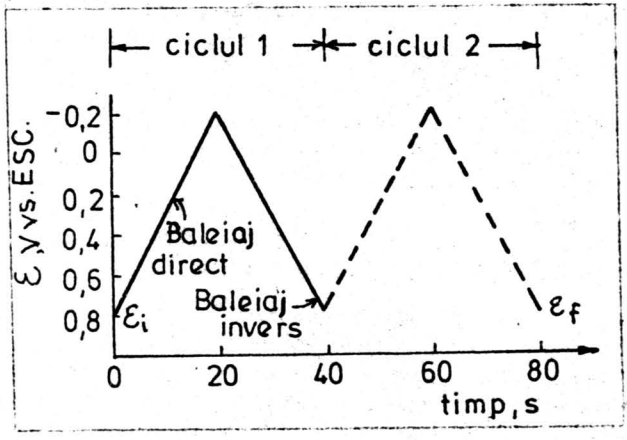


Figura 3.50 - Reprezentarea semnalului de excitare în voltametria ciclică - un potenţial de formă triunghiulară cu modificarea potenţialelor între +0,8 şi -0,2 volţi faţă de ESC.

. Acest semnal de excitare balează potenţialul electrodului între două valori denumite uneori **potenţiale de schimb**. Semnalul de excitare din figura 3.50 cauzează baleierea potenţialului către valori negative de la un potenţial (εi) de +0,80V la -0,20V faţă de ESC, punct în care direcţia de baleiere este inversată, cauzînd astfel un baleaj pozitiv către potenţialul iniţial de +0,80V. Viteza de baleaj, reflectată prin pantă, este de 50mV/s. Al doilea ciclu este indicat prin linia întreruptă. Poate fi utilizat un singur ciclu sau cicluri multiple. Instrumentele moderne permit cu uşurinţă, modificarea potenţialelor şi a vitezelor de baleaj.

În figura 3.51 este prezentată o votamogramă ciclică tipică obţinută cu un electrod de platină într-o soluţie conţinînd $K_3Fe(CN)6$ 0,006 $mol.L^{-1}$ ca specie electroactivă în mediu apos de KNO_3 1 $mol.L^{-1}$. Potenţialul utilizat ca semnal de excitare pentru obţinerea acestei voltamograme este cel prezentat în figura 3.50.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

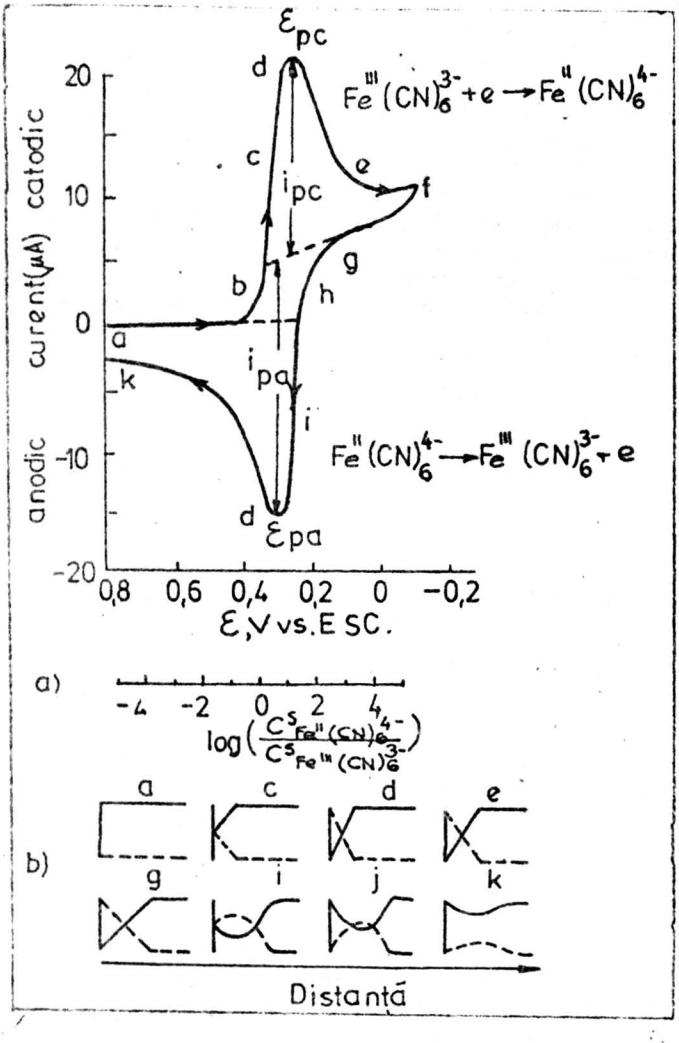


Figura 3.51 - (a) Voltamograma ciclică a $K_3Fe(CN)_6$ 0,006 mol.L^{-1} în KNO_3 0,1 mol.L^{-1}. Baleajul inițiat la +0,80 V față de ESC în direcție negativă cu 50mV.s^{-1}. Electrod din platină cu A=2,54mm^2; (b) Profilele concentrației - distanță în domeniile clare ale votametriei 2-k

Potențialul inițial de +0,80V aplicat în zona a este ales astfel încît să se producă numai electroliza $Fe(CN)_6^{3-}$ cînd este aplicat electrodului. Potențialul este baleiat în direcție negativă, realizîndu-se baleajul direct, așa cum indică săgeata. Cînd potențialul devine suficient de negativ, se produce reducerea $Fe(CN)_6^{3-}$ la $Fe(CN)_6^{4-}$, iar curentul catodic este observat începînd din zona b. Curentul catodic crește rapid (b-d) pînă ce concentrația $Fe(CN)_6^{3-}$ la suprafața electrodului este diminuată substanțial, cauzînd apariția curentului de pic (d). Intensitatea curentului scade atunci cînd soluția care înconjoară electrodul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pierde $Fe(CN)_6^{3-}$ (d-g) datorită conversiei sale electrochimice în $Fe(CN)_6^{4-}$. Direcţia de baleaj va deveni pozitivă de la -0,20V pentru baleajul invers. Potenţialul este totuşi suficient de negativ spre a reduce $Fe(CN)_6^{3-}$, astfel că curentul catodic continuă să se manifeste chiar şi atunci cînd potenţialul este baleiat în direcţie pozitivă. Cînd electrodul devine suficient de puernic oxidant, $Fe(CN)_6^{4-}$ care a fost acumulat în jurul electrodului, poate fi oxidat la $Fe(CN)_6^{3-}$. Acest proces cauzează apariţia curentului anodic (i-k). Curentul anodic creşte rapid pînă ce concentraţia $Fe(CN)_6^{4-}$ este diminuată, lucru care cauzează apariţia curentului de pic i_{pa} în zona (j). După aceea intensitatea curentului scade, (j-k), deoarece zona din jurul electrodului este sărăcită în $Fe(CN)_6^{4-}$. Primul ciclu este complet în momentul în care potenţialul baleiat atinge valoarea +0,80V. Prin urmare, la baleiajul direct $Fe(CN)_6^{4-}$ este generat electrochimic din $Fe(CN)_6^{3-}$, lucru pus în evidenţă prin apariţia curentului catodic, i_c. La baleiajul invers, $Fe(CN)_6^{4-}$ este oxidat la $Fe(CN)_6^{3-}$, lucru pus în evidenţă prin apariţia curentului anodic, i_a. Astfel, voltametria ciclică este capabilă să genereze rapid o nouă stare de oxidare pe durata baleiajului direct şi apoi probarea dispariţiei acesteia la baleiajul invers. Această trăsătură importantă este caracteristică tehnicilor în soluţie staţionară în care speciile electrogenerate nu sînt îndepărtate de la electrod ca în cazul tehnicilor hidrodinamice.

Voltamograma ciclică este caracterizată prin cîţiva parametrii importanţi: intensitatea curentului de pic anodic ($i_{p,a}$) şi intensitatea curentului catodic (i_{pc}), potenţialul de pic anodic (ε_{pa}) şi potenţialul de pic catodic (ε_{pc}), potenţialul de semipic ($\varepsilon_{p1/2}$) catodic şi respectiv anodic şi potenţialul de semiundă $\varepsilon_{1/2}$ Aceşti parametri sînt figuraţi în figura 3.50. O metodă pentru măsurarea intensităţilor curenţilor de pic ip implică extrapolarea unui curent de bază, aşa cum este indicat în figura 3.50 prin dreptele întrerupte. Stabilirea corectă a intensităţii unui curent de bază este esenţială pentru măsurarea corectă a intensităţii curenţilor de pic. Aceasta nu este totdeauna uşoară, mai ales pentru sistemele mai complicate.

Potenţialul formal de reducere (ε^{01}) pentru un cuplu reversibil este centrat între ε_{pa} şi ε_{pc}:

$$\varepsilon^{01} = \frac{\varepsilon_{p,a} + \varepsilon_{p,c}}{2} \qquad (3.205)$$

Numărul de electroni transferaţi în reacţia de electrod, (z), pentru un cuplu reversibil poate fi determinat din diferenţa dintre potenţialele de pic, care la 25°C este:

$$\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_{p,a} - \varepsilon_{p,c} = \frac{0,05916}{z} \qquad (3.206)$$

Astfel, un proces de electrod ce implică transferul unui singur electron, asemenea reducerii $Fe(CN)_6^{3-}$ la $Fe(CN)_6^{4-}$ necesită un $\Delta\varepsilon_p$=0,05916 volţi. Intensitatea curentului de pic, i_p, pentru un sistem reversibil de electrod, este descrisă de ecuaţia Randles-Sevcic pentru baleiajul direct al primului ciclu:

$$i_p = (2,69.10^5)z^{1/2}.A.D^{1/2}C.v^{1/2} \qquad (3.207)$$

unde C este concentraţia speciei electroactive în soluţie (mol.cm.$^{-3}$), v este viteza de baleiaj (V.s^{-1}). Prin urmare i_p creşte cu $v^{1/2}$, aceasta fiind liniară atît pentru picul anodic cît şi pentru cel catodic, a căror pantă poate fi utilizată pentru determinarea coeficienţilor de difuzie ai speciilor electroactive la un electrod

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

căruia i se cunoaşte valoarea ariei suprafeţei (figura 3.51). Valoarea lui $i_{p,a}$ şi $i_{p,c}$ trebuie să fie comparabile ca mărime pentru un cuplu redox reversibil, adică:

$$\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} \approx 1 \qquad \textbf{(3.208)}$$

Totuşi, raportul intensităţilor curenţilor de pic poate fi influenţat

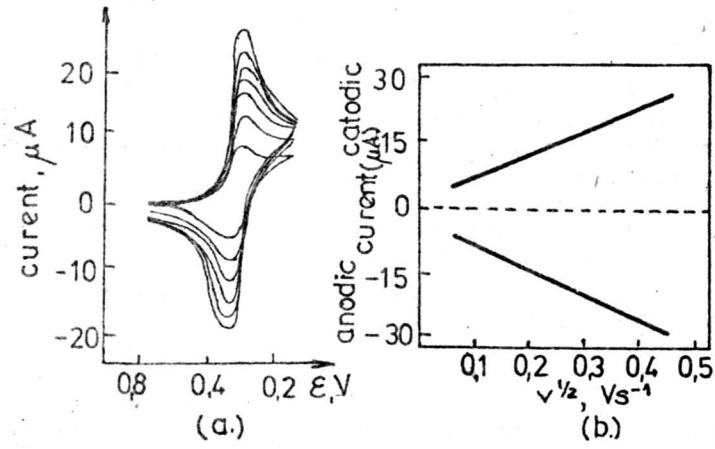


Figura 3.52 - (a) Efectul variaţiei viteze de baleiaj asupra formei voltamogramelor ciclic şi (b) reprezentarea variaţiei intensităţii curenţilor maximi de pic, ip, în funcţie de $v^{1/2}$

semnificativ de către reacţiile chimice cuplate cu procesele de electrod

Ireversibilitatea electrochimică este cauzată de schimbul lent de electroni al speciilor redox la electrodul de lucru. În acest caz ecuaţiile 3.205 şi 3.206 nu sînt aplicabile, iar ireversibilitatea electrochimică este caracterizată printr-o separare a potenţialelor de pic mai mare decît cea indicată de ecuaţia 3.208.

3.4. Voltametria de stripping electrochimic

O creştere în continuare a sensibilităţii, respectiv coborîrea limitei de detecţie a tehnicilor polarografice şi voltametrice s- a putut realiza cu ajutorul unei tehnici experimentale care reduce valoarea zgomotului, (i_c), amplifică totodată şi valoarea semnalului de interes analitic (i_d). O asemenea tehnică este cunoscută sub denumirea de **voltametrie de stripping electrochimic** sau de **voltametrie cu redizolvare electrochimică**, care comportă în principiu parcurgerea a două etape principale: prima etapă constă în concentrarea analitului în prima etapă, analitului prin:

- formarea de amalgame;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- formarea de compuşi solizi;
- formarea de straturi adsorbite;

Există mai multe variante ale votametriei de stripping electrochimic. În general, tehnicile de stripping voltametric sînt denumite fie **anodice**, fie **catodice**, în funcţie de caracterul procesului de stripping (redizolvare), care poate să fie o reacţie de reducere sau una de oxidare. De asemenea, trebuie precizat că voltametria de stripping electrochimic se poate realiza în două moduri. Primul mod implică electroliza completă a analitului din soluţia de analizat şi înregistrarea intensităţii curentului de redizolvare într-un interval de timp necesar pentru dizolvarea completă a depozitului format. Acest mod de lucru asigură o foarte bună precizie şi acurateţe rezultatelor în condiţii favorabile, dar prezintă dezavantajul de a fi destul de lent. În prezent, al doilea mod este extrem de frecvent utilizat. Acest mod preconizează ca preelectroliza să se realizeze în condiţii reproductibile pentru un anumit interval de timp, încît cantitatea de substanţă depozitată pe suprafaţa electrodului să fie o funcţiune reproductibilă din cantitatea totală de substanţă de determinat (analit) existentă iniţial în soluţie.

Din punct de vedere cronologic, mai întîi a apărut **voltametria de stripping anodic**, folosind drept electrod de lucru, electrodul de mercur cu picătură suspendată, în care preconcentrarea analitului se face sub formă de amalgam. În această variantă, deci în voltametria de stripping anodic preconcentrarea prin electrodepunerea unui analit care formează amalgam la un potenţial mai catodic decît potenţialul său de semiundă, $\varepsilon_{1/2}$ are drept scop principal obţinerea unei concentraţii C_R a analitului în amalgam, de 100-10000 ori mai mare decît concentraţia C^0 a analitului în soluţia de analizat. În cea de-a doua etapă cea a dizolvării anodice, se baleiază potenţialul către valori anodice (pozitive) cu o viteză bine determinată şi constantă şi se înregistrează intensitatea curentului de dizolvare anodică. Teoria arată că valoarea maximă a intensităţii curentului înregistrat, i_p, dacă se lucrează în condiţii reproductibile de lucru, este proporţională cu concentraţia C_R a analitului din amalgam ($i_p \sim C_R$), unde R vine să sublinieze faptul că analitul se găseşte în amalgam în forma redusă. Prin urmare, în voltametria de stripping anodic, semnalul i_p este proporţional cu concentraţia analitului din soluţie, C^0, ca în cazul voltametriilor cu electrozi de mercur cu picătură suspendată. Rezultă atunci că, avînd toate celelalte condiţii identice (natura electrodului, viteza de baleiaj a potenţialului aplicat electrodului de lucru, agitarea reproductibilă, temperatură constantă, etc..), faptul că în prima etapă de concentrare se ajunge la un C_R de $100C^0$ la 10000 C^0, arată că voltametria de stripping anodic cu electrod de mercur cu picătură suspendată obţine semnale de 10^2-10^4 ori mai mari decît în voltametria cu electrod de mercur cu picătură suspendată sau decît în cazul metodelor polarografice în curent alternativ, coborînd prin aceasta limita de detecţie în domeniul de concentraţii 1.10^{-10}-1.10^{-11} mol.L^{-1}.

Voltametria de stripping anodic este potrivită pentru determinarea cationilor metalici. Astfel, metodele capabile să formeze un amalgam suficient de concentrat cu mercurul pot fi preconcentrate pe un electrod staţionar de mercur. Metalul format din ionii metalici pe durata electroreducerii se dizolvă în electrodul de mercur; el este apoi redizolvat şi este înregistrată intensitatea curentului anodic de redizolvare. Cele două procese pot fi rezumate astfel:

(1) Concentrarea: se aplică electrodului indicator un potenţial mai negativ decît $\varepsilon_{1/2}$ caracteristic reducerii polarografice a ionului M^{z+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(2) Strippingul (redizolvarea): **se baleiază în direcţie anodică** (pozitivă) potenţialul, iar picul curentului **de redizolvare este proporţional** cu concentraţia metalului M, concentrat în amalgam:

$$M(Hg) \longrightarrow Mn^{+} + ze \qquad \textbf{(3.208)}$$

În figura 3.53 este redată reprezentarea grafică a etapelor voltametriei de stripping anodic.

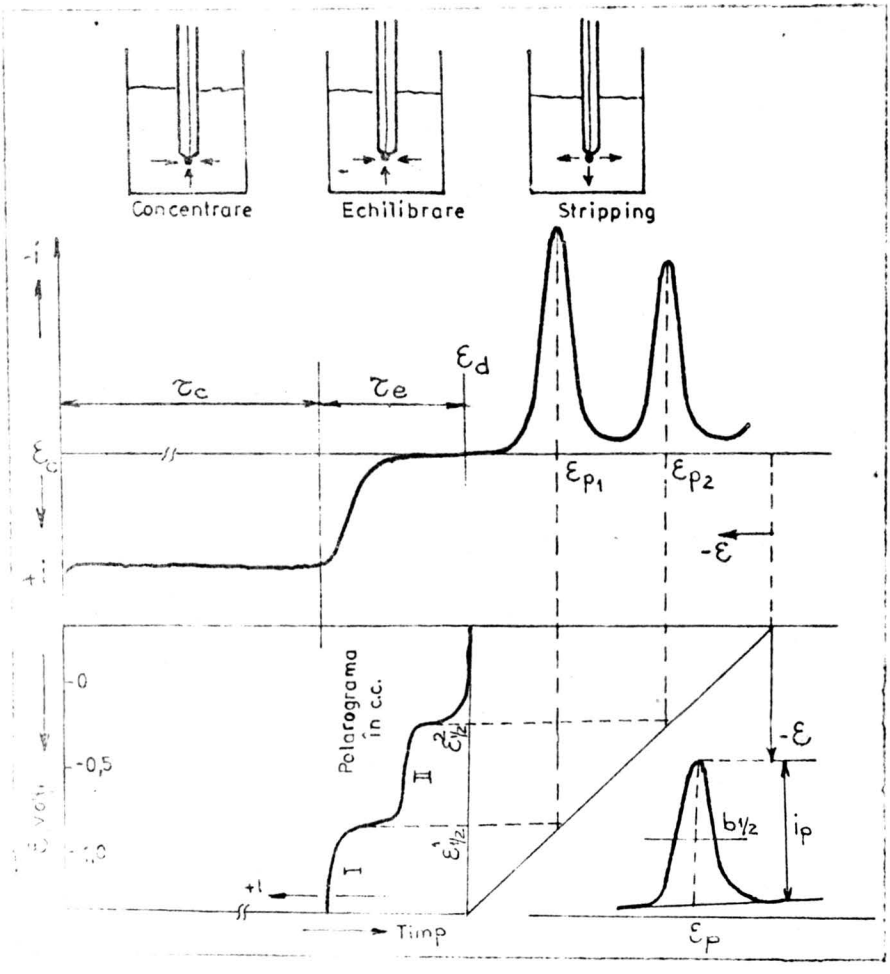


Figura 3.53 - Reprezentarea grafică a etapelor **voltametriei de stripping anodic;** relaţia între voltamograma de stripping anodicc şi **polarograma în curent continuu** idealizată corespunzătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ionii metalici pot fi reduşi la metal şi depozitaţi şi sub forma unui film metalic pe un electrod inert potrivit ales (electrozi din metale nobile, electrozi din grafit). Acest procedeu este mai frecvent folosit pentru determinarea metalelor nobile, a mercurului precum şi a metalelor care nu formează amalgame cu mercurul. Metalele care în mod curent pot fi determinate prin voltametrie de stripping anodic sînt: Sb, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Au, In, Hg, Ag, Tl, Zn, Mn.

Voltametria de stripping catodic este folosită pentru determinarea, în general, a numeroşi compuşi anorganici şi organici care formează săruri greu solubile cu materialul din care este confecţionat electrodul. Aplicarea unui potenţial pozitiv (anodic) de depundere la electrodul de lucru, în prezenţa unor astfel de compuşi, conduce la formarea unei pelicule (film) greu solubile pe suprafaţa electrodului. Reacţiile implicate în etapa de depunere (concentrare) pot fi reprezentate astfel:

$$M \longrightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (3.209)$$

$$M^{z+} + A^{z-} \longrightarrow MA \qquad (3.210)$$

unde:

M este materialul din care este confecţionat electrodul:

A^{z-} este specia de analizat (analitul);

MA este sarea sau compusul greu solubil care formează o peliculă subţire (film) pe suprafaţa electrodului;

De exemplu, la preconcentrarea ionilor halogenură pe electrozi de mercur şi, respectiv argint, au loc următoarele reacţii:

$$2Hg + 2X^- \longrightarrow Hg_2X_2 + 2e \qquad (3.211)$$

$$Ag + X^- \longrightarrow AgX + e \qquad (3.212)$$

Ca şi procedurile de stripping anodic, soluţia conţinînd analitul se agită pe durata etapei de preconcentrare. După etapa de preconcentrare, depunerile sînt desprinse de pe electrod şi determinate pe durata baleiajului potenţialului aplicat electrodului către valori catodice, cînd are loc reacţia:

$$MA + ze^- \longrightarrow M + A^{z+} \qquad (3.213)$$

Forma curbei intensitate-potenţial obţinută în voltametria de stripping catodic pe durata etapei de redizolvare este imaginea în oglindă a celei obţinute în voltametria de stripping anodic.

Conform tratării teoretice dată de Brainina, referitoare la desprinderea filmului de pe suprafaţa electrodului, sensibilitatea voltametriei catodice depinde de cantitatea de analit depusă într-un interval de timp dat. Această ccantitate este funcţie de cinetica de electrod şi de sensibilitatea compusului format, de coeficientul de difuzie în peliculă, de denistatea peliculei, cît şi de viteza de disociere a compusului insolubil pe durata etapei de stripping. O cantitate mare de compus cu mercurul pe suprafaţa electrodului, deci o sensibilitate bună, este asigurată dacă se folosesc electrozi cu suprafaţă mare, de exemplu, electrodul picător de mercur.

Dintre compuşii care pot fi determinaţi cu susces prin voltametrie de stripping catodic pot fi amintiţi: arsenul, ionii clorură, bromură şi iodură; seleniul (IV); sulfura; mercaptanii (RSH); tiocianetul (SCN^-); compuşii organici tio.

Posibilităţile deosebite oferite de voltametria de stripping electrochimic, în special analizei de urme, cît şi necesitatea crescîndă a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

determinării urmelor de substanțe cu semnificație clinică și compușilor toxici din mediul înconjurător, a făcut ca la începutul anilor '80 să apară variante noi de analize prin stripping electrochimic, cît și a altor tehnici votametrice, ca de exemplu:

(a) Analiza prin stripping potențiometric, tehnică dezvoltată în principal de către Jagner la Universitatea din Goterburg-Suedia, a condus la noi posibilități în determinarea unor metale grele: arsen, mercur, cadmiu și plumb. Etapa inițială a analizei prin stripping potențiometric este asemănătoare celei din voltametria de stripping anodic; prin urmare, metalul este depozitat pe un electrod rotitor din cărbune sticlos acoperit cu un film subțire de mercur, dar în locul aplicării unui baleiaj către potențiale pozitive, unui oxidant chimic i se permite să difuzeze la electrod și potențialul electrodului de lucru este urmărit în funcție de timp. O modificare bruscă a potențialului se produce cînd metalul depozitat pe electrod este oxidat. Timpul acesta de tranziție este proporțional cu concentrația analitului. Pe durata oxidării electrodului poate fi staționar sau rotit. În mod obișnuit, ca oxidanți se utilizează oxigenul dizolvat cromul (VI) sau mercurul (II).

Analiza prin stripping potențiometric poate fi la fel de sensibilă ca și voltametria de stripping anodic-varianta impulsională diferențială - dar la concentrații mici de analit timpul de tranziție poate fi de numai cîteva secunde sau mai mic, astfel că un microprocesor cu viteză mare de recoltare a datelor este esențial pentru stocarea curbelor potențial-timp. Analiza prin stripping potențiometric este inerent mai simplă decît DP- ASV și prezintă unele avantaje, în sensul că cuplurile redox și substanțele superficial active din soluție, uzual nu interferă într-o asemenea măsură ca în ASV.

(b) Voltametria adsorbtivă de stripping electrochimic. Este cunoscut faptul că în mod tradițional, adsorbția compușilor organici pe suprafața unui electrod este considerată ca o problemă nedorită care limitează măsurările voltametrice. Totuși lucrări relativ recent realizate în cîteva laboratoare, au arătat că acumularea prin adsorbție controlată a unor compuși cu proprietăți tensioactive pe suprafața unui electrod, poate fi utilizată pentru creșterea sensibilității acestor măsurări. De asemenea, adsorbția a fost utilizată ca o modalitate de modificare a suprafeței electrodului spre a obține "electrozi modificați chimic". În voltametria de stripping adsorbtiv un proces de adsorbție spontană este în mod deosebit utilizat ca o etapă de preconcentrare a unor specii importante care nu pot fi acumulate (concentrate) prin electroliză. Răspunsul voltametric rezultat, din adsorbția speciilor este semnificativ de mare, astfel că limita de detecție este apreciată în jur de 2.10^{-11} mol.L^{-1} pentru riboflavină și trouree.

Anson a dezvoltat o generalizare sistematică pentru bazele chimice ale adsorbției și a stabilit legile pentru prezicerea adsorbției speciilor pe electrod. Experimentele preliminare referitoare la natura adsorbției și a proceselor redox care se produc la suprafața electrodului de lucru, sînt realizate în mod obișnuit utilizînd tehnici asemenea chronocoulometriei sau voltametriei plus diferențiale. În vederea asigurării unei sensibilități maxime în răspunsul voltametric ulterior, pe durata etapei de preconcentrate trebuie să fie asigurate condițiile optime pentru realizarea unei adsorbții maxime. Cantitatea de analit acumulată pe suprafață este funcție de mai multe variabile, asemenea solventului, materialului electrodului, potențialului de lucru, timpului, pH-ului, tăriei ionice, transportului de masă și temperaturii. Diferiții analiți vor răspunde diferit, modificînd acești parametrii, care trebuie să fie utilizați analitic. În general,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

numai speciile puternic adsorbabile cu coeficienţi relativi mari de adsorbţie (10^{-4}cm), sînt potrivite pentru măsurări prin stripping adsorbtiv. În plus, adsorbţia trebuie să se realizeze într-o manieră reproductibilă.

Cele mai multe proceduri de stripping adsorbtiv utilizează electrodul de mercur cu picătură suspendată pentru măsurarea şi determinarea speciilor reductibile, în timp ce elecctrozii din pastă de cărbune, electrozii de grafit impregnaţi şi electrozii de platină sînt utilizaţi pentru concentrarea analiţilor oxidabili. Datorită curentului de fond foarte scăzut, electrozii de mercur oferă limite de detecţie foarte coborîte (1.10^{-10}-10^{-11} mol.L^{-1}) spre deosebire de cele obţinute cu ajutorul electrozilor solizi(10^{-8}-10^{-9} mol.L^{-1}). Deviaţia relativă standard pentru măsurări identice cu electrozi de mercur este cuprinsă în domeniul 2% la 6% şi în domeniul 5% la 12% pentru electrozii solizi.

În funcţie de proprietăţile redox ale speciilor acumulate, speciile pot fi cuantificate prin balierea potenţialului în direcţie catodică sau în direcţie anodică. În acest scop a fost utilizată o mare varietate de unde voltametrice de diferite forme, incluzînd: baleiajul liniar, impulsul diferenţial, unda pătrată, unde sinusoidale etc...

Posibilitatea determinării substanţelor prin intermediul preconcentrării prin adosrbţie, înaintea baleiajului voltametric, a fost luată în consideraţie în urmă cu aproximativ 20 de ani, dar majoritatea aplicaţiilor acestor proceduri au apărut în ultimii zece ani, cînd au fost determinate numeroase specii electroactive şi neelectroactive cu proprietăţi tensioactive. Surfractanţii neelectroactivi au fost cuantificaţi din picurile tensametrice (adsorbţie/desorbţie) produse pe durata baleierii potenţialului. Aceste dezvoltări în domeniul electroanalizei din ultimii ani, includ măsurarea urmelor de medicamente şi alţi compuşi organici cu semnificaţie biologică, ca: adrimicina, codeina, diazepanul, nitrazepanul, tranchilizante pe bază de fenotiozină, hormoni sexuali, medicamente cardiace, riboflavina, cimetidina, monensina, bilirubina, hemul, dopamina şi acidul dezoxiribonucleic (DNA), precum şi compuşii cu semnificaţie în protecţia mediului înconjurător, asemenea tioureei, pesticidelor ce conţin grupările nitro şi triazină, triclorbifenilului şi a altor analiţi importanţi. Rezultatele măsurărilor prin stripping adsorbtiv pentru o serie de compuşi organici sînt rezumate în tabelul 3.3.

În plus, pe lîngă posibilitatea măsurării compuşilor organici, tehnica poate fi aplicată cu succes la determinarea unor ioni metalici, ca urmare a formării şi acumulării unor complecşi ai acestor ioni superficial activi. Aceste studii includ determinarea nichelului, cobaltului, uraniului, vanadiului, cuprului, lantanului, praseodimului, ceriului şi fierului în prezenţa dimetriglioximei, bipiridinei, catecholului, pirocotecholului şi a cresol-ftalesonului. Etapele implicate în măsurarea unor asemenea ioni metalici sînt ilustrate în figura 3.54. Limitele de detecţie extrem de coborîte, de exemplu 10^{-10}- 10^{11} mol.L^{-1}, sînt obţinute pentru ionii care nu pot fi determinaţi convenabil prin voltametria de stripping anodic convenţională datorită slabei solubilităţi în mercur, ireversibilităţii cuplului metal/ion metalic, potenţialelor redox extreme sau formării compuşilor intermetalici. Asemenea limite de detecţie sînt compatibile cu cele asigurate de măsurările moderne prin spectrometrie de adsorbţie atomică.

Tabelul 3.4 rezumă determinările de ioni metalici bazate pe voltametria adsorbitivă de stipping electrochimic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 3.3 - Determinarea unor comuși organici prin voltametrie adsorbitivă de stripping electrochimic

Analitul	Electrodul de lucru	Electrolitul	Limita de detecție (mol.L-1)
Hem	EMPS	60%Etanol/H_2O	1.10^{-9}
Cloropromazonă și alte fenotiazine	G.I.; PC	Tampon fosfat	5.10^{-9}
Adriamicină	P.C	Tampon acetat	1.10^{-8}
Butilat de hidroxianisol	P.C.	Tampon fosfat	2.10^{-8}
Fenantienchinonă	P.C.	$HClO_4$ 0,1M	1.10^{-9}
Riboflavină	ESM	NaOH 0,001M	$2,5.10^{-11}$
Codeină,cocaină și papaverină	ESM	NaOH	1.10^{-6}
Bilirubină	ESM	Na Acetat	5.10^{-10}
Dipamină	Pt	Etanol	5.10^{-8}
Diazepan și nitrazepan	ESM	Tampon acetat	5.10^{-9}
Cimetidină	ESM	HCl 0,1M	4.10^{-9}
Digoxin și digitoxin	ESM	NaOH 0,005M	2.10^{-10}
Progesteron și testoteron	ESM	NaOH 0,005M	2.10^{-10}
Pesticide continînd gruparea nitro	ESM	Tampon Briltón-Robinson	5.10^{-10}
Tiouree	ESM	$NaClO_4$ 0,1M	2.10^{-11}
Triclorobifenil	ESM	KF 0,2M	4.10^{-8}
Monensina	ESM	KF 0,2M	1.10^{-7}
Polietilenglicoli	ESM	Na_2SO_4 0,5M	5.10^{-8}
DNA	ESM	Tampon Micllavin 0,5M	1.10^{-5}

EMPS = electrod de mercur cu picătură suspendată; G.I. = grafit impregnat; P.C. = pastă de cărbune; ESM = electrod static de

Exemplele de aplicații practice ale acestor proceduri includ măsurarea directă a adriamicinei, cloropromozinei, tioureei și cimetidinei în urină, a fenotiazinei și acidului uric în probele de sînge, a metiltesteronului în tablete farmaceutice, a troureei în hrana animalelor, a cobaltului în probe biologice, a uraniului, nichelului, vanadiului, fierului, triclorbifenolilor, pesticidelor și a altor sufractanți în diferite probe de ape naturale, a butilatului de hidroxilanisol în probe de dimetil și controlul purității. Pentru multe probleme practice imbunătățirea selectivității (asigurată prin producerea schimbării mediului) este mai semnificativă decît problema sensibilității.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

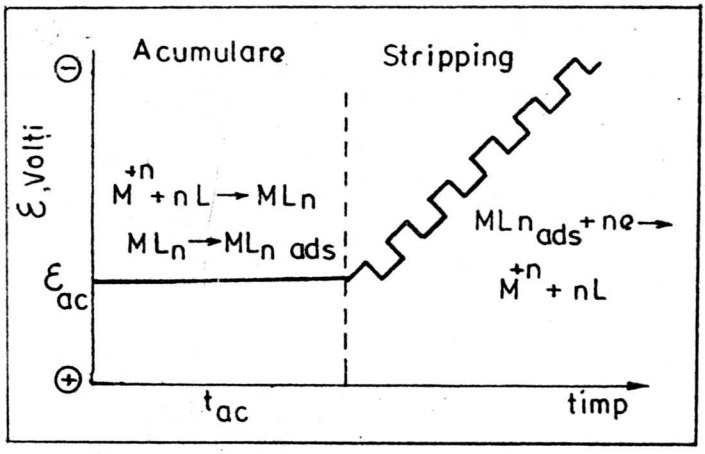


Figura 3.54 - Etapele în determinarea unui ion metallic (M^{n+}) prin voltametrie adsorbtivă de stripping bazată pe formarea, acumularea și reducerea complexului sau superficial activi

Tabelul 3.4 - Voltametria adorbtivă de stripping electrochimic a unor ioni metalici via adsorbția complecșilor metalici.

Analitul	Ligandul	Electrodul de lucru	Limita de detecție ($mol.L^{-1}$)
Uraniu	Pirocatechol	ESM	2.10^{-9}
Nichel	Dimetilglioximă	ESM	4.10^{-10}
	Bipiridină		2.10^{-8}
Lantan,ceriu piaseodim	Cresolftaleson	ESM	2.10^{-10}
Cobalt	Dimetilglioximă	ESM	1.10^{-10}
Vanadiu	Catechol	ESM	1.10^{-10}
Cupru	Catechol	ESM	1.10^{-11}
Fier	Catechol	ESM	6.10^{-10}
Aluminiu	Solocrom violet RS	ESM	5.10^{-9}

Ca rezultat, probele cu compoziție complexă, asemenea urinei, pot fi analizate fără un tratament preliminar utilizînd o procedură rapidă și simplă. Recent s-a sugerat că măsurarea prin stripping electrochimic a ionilor metalici poate fi utilizată pentru studiile de speciere în apele naturale. De exemplu, capacitatea complexantă și constantele condiționale de stabilitate pot fi determinate cu ajutorul unei titrări. Spre deosebire de voltametriea de stripping anodic convențională, nici o disociere a complexului organic nu se produce pe durata concentrării și concentrațiile sînt determinate în condiții cu adevărat de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

echilibru. Metoda a fost aplicată pentru studiul interacțiunilor cupru-ligand organic în apa de mare.

O altă aplicație unică redă comportarea DNA în sistemele biologice Valenta și Nurnberg au demonstrat că DNA nativ poate fi redus pe electrozi de mercur după adsorbția și înfășurarea unei duble helicoide. Ca rezultat, picul de stripping al speciei de interes este redus sau uneori dispare eventual.

(c) Voltametria în curent alternativ, voltametria cu baleiaj liniar, voltametria ciclică în curent alternativ, voltametria cu undă pătrată sînt tehnici dezvoltate în ultimii ani, care lărgesc spectrul tehnicilor electroanalitice care utilizează electrozi solizi sau care ajută la elucidarea proceselor de electrod.

Din punctul de vedere **al performanțelor** tehnicilor bazate pe stripping electrochimic se poate arăta că:

- Analiza prin stripping electrochimic, ca de altfel și analiza prin metodele polarografice moderne, oferă avantajul caracterizării speciilor chimice determinate; astfel, prin experimente adecvate este posibilă determinarea exactă a naturii chimice a urmelor. În acest sens, studii comparative cu alte tehnici analitice au scos în evidență avantajele analizei prin stripping electrochimic. Principala limitare spre deosebire de metodele polarografice în curent alternativ cît de metodele spectrometrice, o reprezintă aplicabilitatea sa relativ restrînsă la aproximativ 30 elemente ale sistemului periodic. Prin urmare, ea nu se aplică pe scară atît de largă ca metodele spectrometrice care o concurează (figura 3.55)

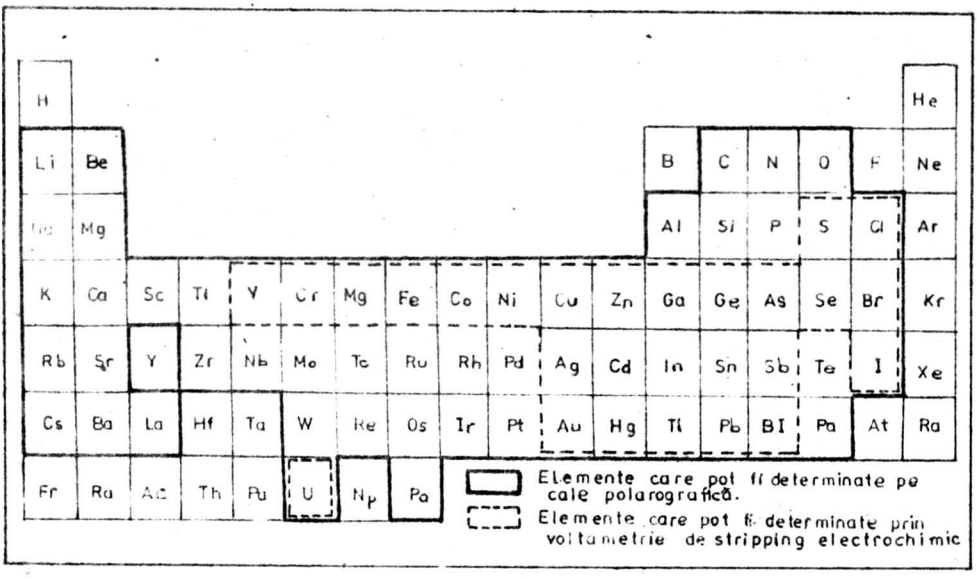


Figura 3.55 - Elemente chimice care pot fi determinate pe cale polarografică și prin voltametrie de stripping electrochimic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Analiza prin stripping electrochimic asigură determinări sensibile şi selective, precum şi alte avantaje, într-o serie importantă de domenii, cum ar fi: analiza mediului, analiza apelor, analiza clinică, analiza fluidelor biologice, analiza medicamentelor şi metaboliţilor acestora în fluidele biologice, analiza furajelor, analiza substanţelor de înaltă puritate. Sensibilităţile relative ale tehnicilor polarografice şi votametrice sînt prezentate comparativ în figura 3.56

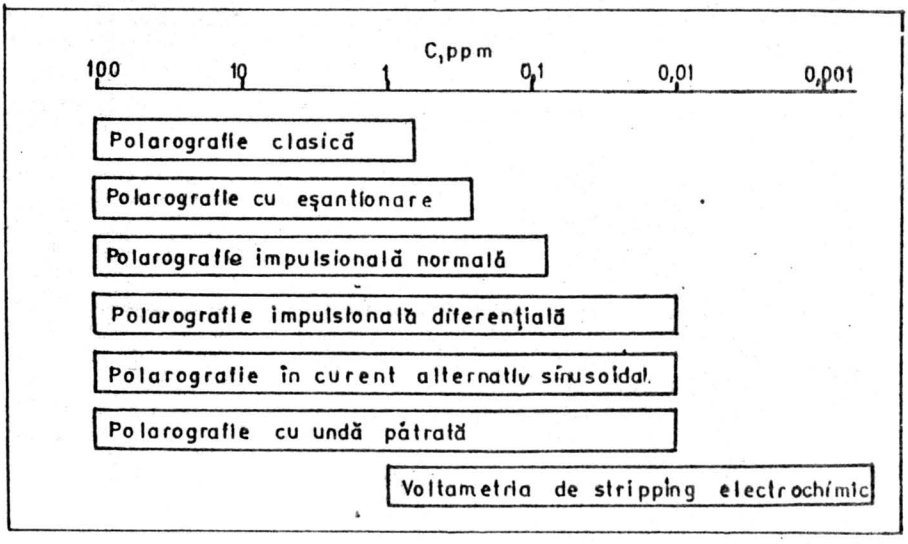


Figura 3.56 - Sensibilităţile relative ale tehnicilor polarografice şi voltametrice

- Pentru măsurările realizate prin stripping electrochimic multielement nu este nevoie de instrumente speciale sau de un tip de analiză suplimentar . Nici una dintre celelalte tehnici analitice nu poate concura voltametria de stripping electrochimic în analiza de urme în ceea ce priveşte sensibilitatea raportată la costul investiţiei.
- Într-un foarte mare număr de situaţii factorul determinant în alegerea tehnicii analitice potrivite îl reprezintă problema interferenţelor. Fiecare tehnică de analiză de urme are propriul tip de interferenţe. Datorită naturii diferite a măsurărilor (optice sau electrochimice) cauzele interferenţelor sînt complet diferite. În analiza prin stripping electrochimic, printre aceste cauze se numără:
  - formarea compuşilor intermetalici;
  - adsorbţia substanţelor pe electrod;
  - suprapunerea curbelor $i=f(\varepsilon)$ (picurilor)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROBLEME

1. O probă cu masa m=0,5650g dintr-un mineral conținînd titan, a fost dizolvată corespunzător și după tratarea adecvată a soluției obținute, aceasta a fost diluată cu apă distilată la 200ml.

Cînd s-a înregistrat polarograma pentru 10ml din soluția ce conținea Ti(IV), curentul limită de difuzie a fost găsit a fi egal cu 5,50 μA. După adăugarea a 0,25ml dintr-o soluție de $TiCl_4$ avînd concentrația de 3,5.10-5g/ml, valoarea curentului limită de difuzie crește la 6,35 μA. Să se determinte procentul de TiO_2 din mineral (A_{Ti}=47,9)

Rezolvare:

$i_{d,x}=K_{iL}.C_x$; $id,x+s=K_{iL}.C_{x+s}$

$$\frac{i_{d,x}}{i_{d,(x+s)}}=\frac{C_x}{C_{x+s}}$$

$$C_{x+s}=\frac{C_x\cdot 10}{10,25}+\frac{0,25\cdot 3,5\cdot 10^{-5}}{10,25}=0,9756\,C_x+0,08536\,10^{-5}$$

$$\frac{5,5\cdot 10^{-6}}{6,35\cdot 10^{-6}}=\frac{C_x}{0,9756C_x+0,08536\,10^{-5}}$$

$0,86614(0,9755C_x+0,08536.10^{-5}=C_x$

$0,8450C_x+0,07393.10^{-5}=C_x$

$$C_x=\frac{0,07393\,10^{-5}}{1-0,8450}=0,4769610^{-5}g/ml$$

$m_{Ti4+_{=200.Cx}}=9,5392.10^{-4}$

$$m_{TiO_2}=\frac{79,9\cdot 9,5392\,10^{-4}}{47,9}=1,5911910^{-3}g.$$

m=0,5650g probă .....1,59119.10^{-3}g.TiO_2

100g. probă X

$$x=\frac{100\cdot 1,5911910^{-3}}{0,5660}=0,2816\%$$

2. O probă de apă uzată cu volumul de 50ml, conținînd fenol, a fost diluată la 250ml și analizată pe cale polarografică. Înălțimea undei fenolului la o sensibilitate de 1/10 a fost găsită ca fiind h_x=24,5mm. Să se determine concentrația fenolului în apa uzată (mg/litru), dacă la înregistrarea polarogramei unei soluții standard de fenol conținînd 25,6mg fenol în 250ml, înălțimea undei a fost găsită ca fiind egală cu 38,5mm la o sensibilitate a aparatului de 1/100

Rezolvare:

$i_{d,et}=K_{II,et}.C_{et}\approx h_{et}$

$i_{d,x}=K_{iL,x}.C_x\approx h._x$

Considerînd că ambele probe au fost supuse aceloraşi condiții de lucru în vederea obținerii polarogramelor pentru proba necunoscută (X) și pentru proba etalon (et), rezultă că $K_{II,et}=K_{II,x}$ și împărțind membru cu membru expresiile celor doi curenți de difuzie, rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{i_{d,et}}{i_{d,x}} = \frac{K_{II} \cdot C_{et}}{K_{II} \cdot C_x} = \frac{h_{et}}{h_x} \longrightarrow C_x = \frac{h_x \cdot C_{et}}{h_{et}} \longrightarrow T_x = \frac{h_x \cdot T_{et}}{h_{et}}$$

$$T_{et} = \frac{25{,}6 \cdot 10^{-3}}{250} = 1{,}024 \cdot 10^{-4} g/ml.$$

$$T_x = \frac{1{,}024 \cdot 10^{-4} \cdot 24{,}5 \cdot 10}{100 \cdot 38{,}5} = 0{,}6516 \cdot 10^{-5} g/ml$$ fenol în probă de analizat diluată

$T'_x = T.d = 0{,}6516.5.10^{-5} = 3{,}2585.10^{-5}$ g/ml fenol în proba de apă uzată.

1ml apă uzată .....3,2580g fenol

1000ml apă uzată.....x

$x = 3{,}2580.10^{-5}.1000 = 3{,}258.10^{-2}$ g/L

3. Datele de mai jos au fost obținute pentru o serie de soluții standard ale ionului de zinc. Care este concentrația unei soluții de zinc analizate, dacă curentul său limită de difuzie este de 10,2 μ A?

(Zn^{2+})	Id,μ A	(Zn^{2+})	Id,μ A
0,00	2,60	$0{,}8.10^{-3}$M	16,80
$0{,}20.10^{-3}$M	6,70	$1{,}0.10^{-3}$M	20,50
$0{,}40.10^{-3}$M	12,9	$1{,}2.10^{-3}$M	24,60

4. Polarograma unei soluții de cloramfenicol dă o valoare pentru i_d de 40,3 μA. În soluția originală se adaugă 5,00ml de soluție standard de cloramfenicol (2,5mg/ml), iar polarograma obținută pentru noua soluție curentul limită de difuzie $i_d = 65{,}2\ \mu$ A.

Care este concentrația soluției analizate?

5. O soluție de clorhidrat de tiamină cu volumul V=100ml este tamponată și diluată la 100ml cu o soluție tampon având pH-ul egal cu 11,5. Să se determine conținutul total de tiamină (în grame) din probă folosind datele de mai jos:

Clorhidrat de tiamină (mg/ml)	I_d (μA)
0,40	32,00
0.,60	49,20
0,90	75,00
1,20	95,80
1,60	130,00
Probă necunoscută (după diluare)	63,20

6. Datele polarografice pentru reducerea AL(III) în acetat de sodiu, la pH=4,70 sînt prezentate mai jos:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(Al)mM	I_d(corectat de curentul rezidual)(μ A)
0,00925	0,115
0,01850	0,216
0,03700	0,445
0,05500	0,610
0,07400	0,842
0,11100	1,340
0,14800	1,770
0,18500	2,160
0,22200	2,590
0,25900	3,120

Să se construiască curba standard şi să se determine linia cea mai dreaptă prin metoda celor mai mici pătrate. Să se calculeze deviaţia standard pentru panta acestei drepte şi intersecţia cu axa ordonatelor. Dacă o soluţie necunoscută dă un curent limită de difuzie i_d=0,904 μA, să se calculeze concentraţia Al(III) şi să se determine incertitudinea în determinarea concentraţiei.

7. Curenţii limită de difuzie prezentaţi mai jos au fost măsuraţi la ε =-0,600V pentru $CuSO_4$ în tampon amonacal (NH_4Cl 2M/NH_3 2M). Utilizînd metoda celor mai mici pătrate

(Cu(II)),mM	I_d,μ A
0,0393	0,256
0,0780	0,520
0,1585	1,058
0,4890	3,060
0,9900	6,370
1,9700	13,000
3,8300	25,000
8,4300	55,800

să se determine molaritatea şi incertitudinea în aprecierea molarităţii într-o soluţie necunoscută, care dă un curent limită de difuzie i_d=15,6μ A

8. Polarograma puls-diferenţială obţinută pentru 3ml soluţie conţinînd antibioticul tetraciclină în mediu de acetat 0,1M la pH=4, prezintă un curent maxim de 152nA la un potenţial de semiundă de -1,05V faţă de ESC. Adăugînd 0,500 ml soluţie de tetraciclină conţinînd 2,65ppm, intensitatea curentului creşte la 206nA. Să se calculeze concentraţia exprimată în ppm a tetraciclinei în soluţie iniţială.

9. Analiza Ni(II) la nivel de nanograme este posibilă utilizînd polarograma impulsională diferenţială. Adăugînd dimetilglioximă unei soluţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tampon de citrat de amoniu este crescut răspunsul Ni(II) cu un factor egal cu 15. Unele date reprezentative sînt date mai jos:

(NI(II), ppb	Intensitatea curentului de plc, μ A
19,1	0,095
38,2	0,173
57,2	0,258
76,1	0,346
95,0	0,429
114,0	0,500
132,0	0,581
151,0	0,650
170,0	0,721

Să se construiască curba de etalonare din aceste date şi să se arate care va fi valoarea intensităţii curentului de pic dacă 54,0μ L soluţie conţinînd 10ppm Ni(II) este adăugată la 5ml tampon pentru analiza polarografică

10. Datele polarografice pentru reacţia

$$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg) + 3HO^-$$

sînt prezentate în tabelul alăturat

$\varepsilon_{1/2}$(V vs.ESC)	(HO^-)(mol.L^{-1},HO^- liber)
-0,603	0,011
0,649	0,038
0,666	0,060
0,681	0,099
0,708	0,201
0,734	0,448
0,747	0,702
0,755	1,090

Speciile $HPbO_2^-$ pot fi tratate ca $Pb(HO)_3^-$, în virtutea echilibrului

$$Pb(OH)_3^- \rightleftharpoons HPbO_2^- + H_2O$$

Pe baza datelor de mai sus, tuilizînd ecuaţia 3.153) şi considerînd că p=3, să se calculeze valoarea lui β_3 pentru complexul $Pb(OH)_3^-$. Valoarea lui $\varepsilon_{1/2}$ pentru Pb^{2+} liber, în ecuaţie (3.153) este -0,410V. Acesta este potenţialul de semiundă pentru reacţia $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb(Hg)$ în HNO_3 1M

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

/1/Ion Gh.Tănase, Analiză instrumentală, partea a I-a, Metode electrochimice de analiză, Universitatea din Bucureşti, Bucureşti, 1991

/2/Ion Gh.Tănase, Valerică Dumitrescu, Doina Tudor, Analiză instrumentală, Metode electrometrice de analiză, Caiet de lucrări practice, Universitatea din Bucureşti, Bucureşti, 1992

/3/C.Luca, Al.Duca şi I.Al.Crişan, Chimie analitică şi analiză instrumentală, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1983

/4/Howard A.Strobel, William R.Heineman, Chemical Instrumentation: A systematic aproach. Thind edition, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Birsbane, Toronto, Singapore, 1989

/5/Donald T.Sawyer, William R.Heineman, Janice M.Beebe, Chemistly Experimemts for Instrumental Methods, New York, Chichester, Brisbone, Toronto, Singapore, 1984

/6/Alen J.Bard, Larry R.Faulkner, Ellectrochemical Methods. Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbone, Toronto, 1980

/7/Zbigniew Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis, PWN-Polish Scientific Publishers, Warszawa, Ellis Harwood Limited, Chichester, 1976

/8/A.M.Bond, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1980

/9/J.Robin, Instruction aux methods electrochimique Masson et Cie, Armand Colin, Paris, 1972

/10/J.Heyrowsky, J.Kuta, Principles of Polarography, Publishing House of the Czechoslovak. Akademy of Science, Prague, 1965

/11/Ladislau Kekedy, Analiză fizico-chimică, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969

/12/F.Vydra, K.Stulik, E.Julakova, Electrochemical Stripping Analysis, Ellis Harwood Ltd., Chichester, 1976

/13/Joseph Wang, Stripping Analysis, Principles, Instrumentation and Application, VCH Publishers Inc., Derfield Beach, Florida, 1985

/14/Rolf Need, Inverse Polarographie und voltammetrie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergestr, Berlin, 1969

/15/W.F.Smith, Polarography of Molecules of Bilological Sengnificance, Academic Press Inc., London, 1979

/16/P.Zuman, Topics in Organic Polarography, Plenum Press, New York, 1970

/17/B.Breier, H.H Bauer, Alternating Current Polarography, Interscience, new York, 1963

/18/D.E.Smith, Alternating Current Polarography, C.R.C.Crit Rev. Anal.Chem.,2, 246, 1967

/19/P.M.Bersier, J.Bersier, C.R.C., Crit., Rev.And.Chem, 16,15 şi 85, 1985

/20/P.M.Bersier, J.Bersier, Polarography and Tensammetry: Tools for Day-to-day Analysis in the Industrial Laboratory, Analyst, 114, 1531, 1989

/21/Ion Gh.Tănase, Teza de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, Bucureşti, 1982

/22/Robert Kalvoda, Electroanalitic Methods in Chemical and Environmental Analysis, Plenum Press, New York, London, 1987

/23/Daniel C.Harris, Quantitative Chemical Analysis, Second edition, W.H.Freeman and Company, New York, 1987

/24/Stanley E.Manahan, Quantitative Chemical Analysis, Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, California, USA, 1986

/25/Gary D.Cristian, James E.O'Reilly, Instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc., Boston, London, Sydney, Toronto, 1986

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

/26/D.H.Evans, K.M.O'Connell, R.A.Petersen, M.J.Kelly, Cyclic Voltammetry, Journal of Chemical Education, 60(4), 1983, p290

/27/W.M.Peterson, R.W.Wang, Fundamentals of stripping voltammetry, Application note S-6, Electrochemistry Product Group, EG et G Princenton Applied Research Corporation, Princenton, USA, 1961

/28/Joseph Wang, Adsorptive stripping voltammetry, Application note A-7, Electrochemical Instruments Division, EG et G Princenton Research Corporation, Princenton, USA, 1985

/29/***, Basics of Voltammetry and polarography, Application note P-2, Analytical Instrument Division, EG et G Princenton Applied Research Corporation, Princenton, USA, 1981

/30/***, Square wave voltammetry, Application note S-7, Electrochemical Instruments, EG. et.G Princenton Applied Research Corporation, Princenton, USA, 1984

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 4.

Metode coulometrice.

4.1. Introducere.

Coulometria este o tehnică electrochimică care se bazează pe măsurarea cantității de electricitate necesară decurgerii cantitative a unei reacții elecrochimice, deci pe electroliză totală. Acest capitol tratează trei proceduri bazate pe electroliza totală și anume: **coulometria la curent constant** (i=const.), **coulometria la potențial constant** (ε =const.) și **electrogravimetria**. Deosebirea acestor tehnici de tehnicile voltametrice constă nu numai în faptul că ele necesită reacția completă a substanței/substanțelor la suprafața electrodului de lucru, dar necesită și curenți mult mai intenși. Ele sînt capabile de o precizie foarte bună, dar sînt limitate datorită reacțiilor impuse procesului de elecroliză.

Coulometria nu este o metodă directă care să poată indica calitativ sau cantitativ analitul. Bazîndu-se însă pe legătura strînsă pe care o are cu elecroliza și folosind legea lui Faraday referitor la cantitatea de sarcină electrică Q utilizată pentru a electroliza (transforma pe cale electrochimică) masa de substanță m, se poate scrie expresia:

$$m = \frac{Q \cdot M}{zFD} \qquad (4.1)$$

unde M este masa molară a speciei elecrolizate, z este numărul de electroni implicați în proces, iar F este constanta lui Faraday, care are valoarea de 96485 $C.mol^{-1}$. Într-un sens oarecum legitim, putem privi reacția "coulumetrică" ca o reacție în care are loc titrarea unor specii electro-oxidabile sau electro-reductibile în care electronii constituie titrantul. Prin trecerea fiecărui Faraday de sarcină electrică prin soluție va reacționa un echivalent gram de specie electroactivă.

Pentru ca o analiză coulometrică să fie corectă este necesar să fie satisfăcute următoarele condiții de bază:

(1) Substanța de interes coulometric este necesar să poată fie electrolizată cu o eficiență (randament) de curent de 100%;

(2) Numărul de coulombi de cantitate de electricitate consumată sau masa de produs cîntărit, trebuie să poată fi determinate precis.

Prima condiție este aceea care limitează numărul de substanțe care pot fi determinate prin procese coulometrice. A doua condiție necesită găsirea unei soluții instrumentale adecvate.

În particular, se poate spune că această tehnică prezintă o serie de avantaje, în comparație cu alte tehnici, ca de exemplu: **(a)** simplitatea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

instrumentației; **(b)** precizie ridicată; **(c)** sensibilitate bună; **(d)** posibilitatea de a genera și a lucra cu reactanți ca Fe(II), care sînt instabili în condiții obișnuite.

Precizia ridicată a măsurărilor coulometrice este posibilă datorită caracterului electric al acestor măsurări, acestea fiind prin definiție de mare precizie. Coulometria este suficient de precisă pentru a putea fi propusă ca standard chimic primar. Standardizarea soluțiilor pe cale coulometrică este capabilă de o precizie la fel de bună, dacă nu probabil chiar mai ridicată decît în cadrul metodelor umede clasice.

4.2. Relații coulometrice

În considerarea aprecierilor teoretice asupra coulometriei discuția ce urmează se va limita la aprecieri asupra reducerii, discuție care în mod normal va fi valabilă și pentru oxidare. Pentru a trece de la reducere la oxidare adesea este nevoie să fie schimbat electrodul de lucru (de exemplu, înlocuirea platinei cu mercur în scopul accesului către potențiale suficient de pozitive), și să fie inversat sensul curentului, lucru care în mod normal se realizează prin modificarea potențialului în direcție pozitivă (anodică).

Teoria proceselor de electrod și a transportului de masă, prezentată în secțiunile anterioare, este esențială și în acest capitol. În analiza coulometrică cantitativă se pun două chestiuni de bază, și anume:

(1) Ce fel de control al potențialului este necesar pentru a avea loc reducerea speciei chimice de interes cu influențe minime?

(2) Cum este posibil să fie controlat sistemul pentru a se obține un timp de electroliză mai mic de o jumătate de oră?

Cele două chestiuni sînt relevante atît pentru coulometria la potențial constant cît și pentru cea la intensitate constantă. Alte chestiuni legate în special de instrumentație vor fi tratate în cele ce urmează.

Așa cum s-a arătat anterior, coulometria este o tehnică electroanalitică care se bazează pe măsurarea cantității de electricitate necesare decurgerii cantitative a unei reacții electrochimice, ceea ce presupune electroliza totală. Legea lui Faraday referitoare la desfășurarea procesului de electroliză arată că sarcina electrică care traversează celule electrochimică este proporțională cu cantitatea de specie chimică care se transformă la suprafața electrodului de lucru. Matematic, aceasta este exprimată prin

$$Q = F.(\text{nr.echivalenți,eq}), \qquad (4.2)$$

unde: Q= cantitatea de electricitate exprimată în coulombi;

F=96484,56± 0,27 coulombi/echivalent

Intensitatea curentului la un moment dat t, i_t, reprezintă viteza de variație a sarcinii electrice în timp

$$i_t = \frac{dQ}{dt} \qquad 4.3)$$

În termeni chimici, intensitatea curentului care traversează celula prin interfața electrodului de lucru poate fi scrisă:

$$i = \pm zF \frac{dN}{dt} \qquad (4.4)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde: z=numărul de echivalenți per mol de specie electroactivă;

dN/dt=viteza cu care numărul de moli N se modifică în timp. Semnul plus semnifică creșterea numărului de moli și minus semnifică scăderea acestuia.

Sarcina totală ce traversează celula va fi obținută prin integrarea ecuației (4.3)

$$Q = \int_0^t i_t \cdot dt \tag{4.5}$$

Substituind ecuația (4.5) în (4.2) și rearanjînd, pot fi obținute o serie de expresii echivalente care descriu cantitatea de material electroactiv ce poate fi determinat:

$$\text{număr echivalenți gram} = \frac{1}{F}\int_0^t i_t \cdot dt \tag{4.6}$$

$$\textit{număr moli} = \frac{1}{zF}\int_0^t i_t \cdot dt \tag{4.7}$$

$$\textit{număr grame} = \frac{\mu}{zF}\int_0^t i_t \cdot dt \tag{4.8}$$

unde: μ este masa molară a speciei electroactive (mA pentru elemente).

Pe durata unei reduceri totale, un catod de lucru devine mai negativ. Cît de mare trebuie să fie modificarea potențialului pentru a putea electroliza cantitativ o anumită specie chimică, atunci cînd se folosește un curent constant și mic, se poate deduce pornind de la ecuația lui Nernest. Dacă această situație este idealizată, ea corespunde condițiilor finale ce se obțin în coulometria la potențial controlat.

Așa cum s-a arătat în secțiunile anterioare, pentru semi-reacția $Ox + ze \rightleftharpoons Red$, ecuația lui Nernst, la 25°C, poate fi scrisă astfel:

$$\varepsilon = \varepsilon^{01} - \frac{0{,}05916}{z} \log \frac{|Red|}{|Ox|} \tag{4.9}$$

În tabelul 4.1 sînt prezentate valorile ($\varepsilon - \varepsilon^{01}$) pentru diferite valori ale

Tabelul 4.1.

I Red I/I Ox I	$(\varepsilon - \varepsilon^{01})$, *Volti*		
	z=1	z=2	z=3
0,001	0,1775	0,0887	0,0592
0,01	0,1183	0,0592	0,0394
0,1	0,0592	0,0296	0,0197
1	0	0	0
10	-0,0592	-0,0296	-0,0197
100	-0,1183	-0,0592	-0,0394

raportului concentrațiilor și diferite valori ale numărului de electroni schimbați z. Pentru z=1, în vederea modificării valorii raportului de concentrații, I Red I/I Ox I, de la 0,01 la 100 este necesar ca potențialul electrodului să fie modificat față de ε^{01}, de la +0,1183V la -0,1183V, deci în total cu 0,2366V. Pentru valori mai mari ale lui z, modificarea va fi mai mică, respectiv de 0,1183V pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

z=2 şi 0,0788V pentru z=3. De notat că pentru aceste modificări ale potenţialului electrodului de lucru, raportul concentraţiilor Ox şi Red se modifică cu patru ordine de mărime. Deşi ecuaţia lui Nernst se aplică numai în situaţii de echilibru, ideea de mai sus sugerează că controlul potenţialului unui electrod la suprafaţa căruia se produce reacţia $O_x + ze \rightleftharpoons$ Red poate controla conversia Ox în Red sau Red în Ox. Metodele bazate pe această idee sînt cunoscute sub denumirea generală de **electroliză la potenţial controlat**. Cînd potenţialul de electroliză este menţinut constant, intensitatea curentului este o funcţie de timpul de electroliză.

O altă modalitate de producere a semi-reacţiei considerate constituie aceea prin care electronul necesar poate fi considerat ca un reactiv care este adăugat în vederea convertirii Ox în Red. Un mol de electroni conţine $6{,}02205.10^{23}$ electroni, fiecare posedînd sarcina electrică de $1{,}60219.10^{-19}$C. Astfel, viteza cu care reactivul este adăugat poate fi controlată prin controlul extern al intensităţii curentului, această idee constituind baza **titrărilor coulometrice la intensitate constantă**. De notat că intensitatea curentului şi potenţialului nu pot fi controlate simultan din exteriorul soluţiei. Coulometria la intensitate a curentului constantă este utilizată în practivă extrem de rar.

Producînd o reacţie de reducere sau de oxidare a unei specii electroactive pînă la expulzarea acesteia în soluţia de analizat, fie la potenţial controlat, fie la o intensitate constantă, cantitatea de electricitate consumată permite determinarea cantitativă a acestei specii. În acest sens, există două posibilităţi de aplicare a tehnicii coulometrice:

a) **Coulometria directă**, cînd cantitatea Q de electricitate este folosită în reducerea sau oxidarea speciei electroactive de analizat;

b) **Coulometria indirectă sau titrarea coulometrică**, cînd cantitatea Q de electricitate este folosită pentru a prepara direct în soluţie, prin oxidare sau reducere, reactivul de titrare care va reduce sau respectiv va oxida specia analizată.

În ambele cazuri, trecerea curentului prin soluţia de analizat înlocuieşte adăugarea cantităţii echivalente de reactiv chimic şi deci este necesar ca randamentul de curent (eficienţa de curent) să fie de 100%. Prin urmare, este necesar să fie evitate reacţiile parazite pe electrozi, deci consumul suplimentar al unei cantităţi de electricitate.

Coulometria nerealizînd decît transformarea speciei electroactive (oxidant sau reducător) în conjugatul său, ea trebuie cuplată totdeauna cu o metodă capabilă să indice sfîrşitul acestei transformări. Metoda de indicare a punctului de echivalenţă, deci a sfîrşitului transformării electrochimice, poate fi potenţiometrică, amperometrică, colorimetrică, calorimetrică, etc.

În cazul în care conjugatul speciei electroactive care se formează în urma electrolizei este în stare solidă şi se depune aderent pe un electrod fix (de exemplu, din platină) într-o formă stabilă, determinarea cantităţii speciei analizate se poate face prin cîntărirea electrodului, înainte şi după electroliză. În acest caz, metoda de analiză astfel realizată este denumită **metoda electrogravimetrică**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.3. Aparatura pentru coulometria la intenistatea constantă a curentului

Componentele esențiale ale unui titrator coulometric sînt prezentate în figura 4.1, acesta constînd dintr-un sistem de menținere constantă a intensității curentului prevăzut cu cronometru, o celulă de electroliză și un detector al punctului de echivalență. Pe durata determinării generarea

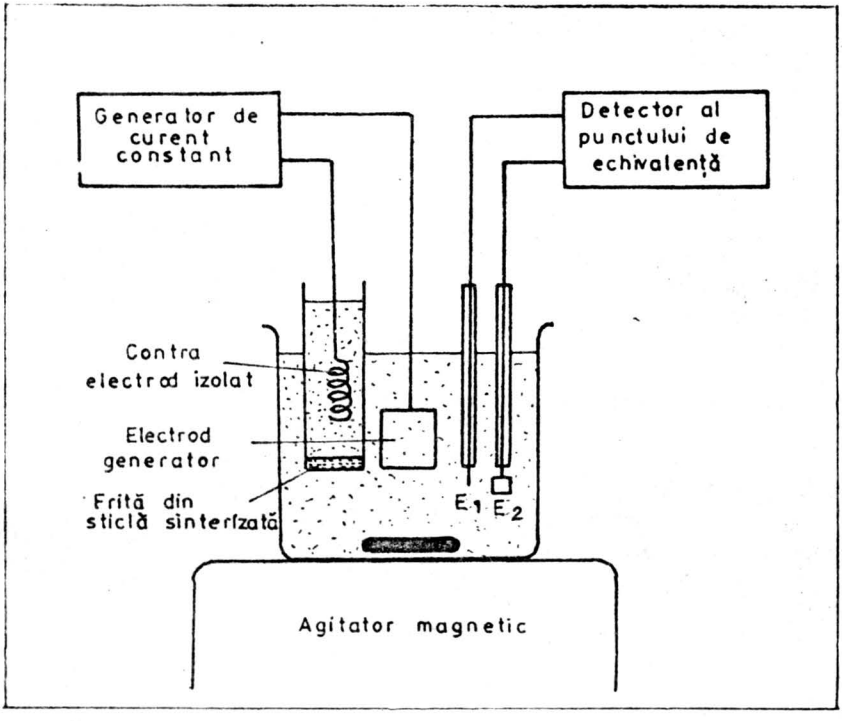


Figura 4.1.- Instalație de titrare coulometrică.

electrolitică a titrantului continuă neîncetat pînă la punctul de echivalență al reacției dorite, care este pus în evidență cu ajutorul detectorului; apoi curentul și cronometrul sînt oprite.

O sursă simplă de curent constant poate fi realizată dintr-un generator care furnizează un curent continuu sub 250mA la o tensiune constantă de 200V. Aceasta devine un generator la curent constant dacă este utilizat în serie cu o rezistență mai mare decît cea a celulei electrochimice. Virtual produsul IR apărut pe celulă nu este mai mare decît 0,5-3,0V. În mod obișnuit, pe durata determinărilor, apare o modificare a tensiunii celulei de 0,2-0,4 volți. Întrucît aceasta reprezintă nu mai mult de 0,10%- 2,0% din tensiunea de ieșire a sursei de putere, intensitatea curentului nu variază semnificativ.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În mod normal curentul de electroliză utilizat are o intensitate de sub 200mA pentru a îndepărta generarea unei încălziri excesive. Căderea de tensiune pe celulă se autoreglează, mai ales cînd rezistența este mică (<10Ω). În mod obișnuit se alege un curent a cărui intensitate să permită electroliza substanței de analizat în 10-200 secunde. Deci este posibil de ajustat intensitatea curentului la valori între 0,1-100mA, astfel încît să fie electrolizați 1.10^{-9}-1.10^{-6} echivalenți de substanță/secundă. Mărimea și concentrația probei pot fi rapid extimate pe baza restricțiilor de timp și de curent. Este clar că metoda este bine adaptabilă la sisteme diluate.

Sensibilitatea și precizia dispozitivului de determinare a punctului de echivalență este adesea crucială pentru succesul coulometriei în analiza cantitativă a unei specii electroactive.

Așa cum s-a arătat deja nu este dificil să se mențină și să se determine intensitatea curentului într-o mașă de precizie de 0,1%. Dispozitivul de punere în evidență a punctului de echivalență, care întrerupe curentul de electroliză, trebuie să opereze cu o precizie comparabilă și sigură, ca de fapt și celelalte componente. Deși pot fi instalați detectori de orice tip ai punctului de echivalență, numai detectorii potențiometrici și amperometrici sînt utilizați în mod curent, deoarece numai ei permit un control nemijlocit asupra curentului de electroliză. Detectorii potențiometrici sînt utilizați în urmărirea reacțiilor redox și acido-bazice, dar sînt ușor de făcut și adaptori pentru controlul amperometric al acestor reacții. Detectorii amperometrici sînt mult mai sensibili și își găsesc utilizări în special în cazul sistemelor mai diluate.

În figura 4.1 este prezentată în detaliu o celulă electrochimică pentru determinări coulometrice. Unul dintre electrozii de măsură (E_1 sau E_2) este un electrod sensibil la forma redusă sau oxidată a speciei electroactive de interes, iar celălalt este folosit ca electrod de referință.

În mod normal, drept electrod generator se folosește un electrod din platină datorită inerției sale chimice și electrochimice.Dacă însă este necesară determinarea unor halogenuri, electrodul generator va fi din argint și precipitarea halogenurilor cu ioni de argint va fi reacția de bază. În orice caz, electrodul auxiliar este protejat de soluția din celulă prin intermediul unei frite din sticlă pentru a fi evitate reacțiille secundare și orice pierdere de reactant pe căi mecanice. Spațiul din jurul electrodului auxiliar, în mod obișnuit, este diferit de restul soluției. Întrucît titratul generat este cel mai adesea instabil, este preferabil ca aceste titrări să aibă loc într-un vas închis. În multe cazuri nu se poate menține eficiența de curent de 100% cu ajutorul sistemului imaginat în figura 4.1. deoarece pot avea loc reacții secundare cînd este generat titratul în soluție.

Designul din figura 4.2 este mai reprezentativ pentru tipul de aranjament experimental utilizat în mod obișnuit, aceasta constituind un aranjament experimental cu generarea externă a reactivului de titrare. Alte modele de celule eliberează numai oxidant sau numai reducător și sînt capabile să disipe foarte bine căldura dezvoltată la curenți mari. Titratul generat ca în figura 4.2 este deplasat din capilar în celula de electroliză în mod normal prin gravitație la o viteză constantă de 0,1 $ml.min^{-1}$ sau mai mare. Un dezavantaj al generării externe este acela că o cantitate mică de titrant reacționat rămîne în capilară cînd reacția este oprită. Nu este dificil să se determine o corecție aproximativă prin utilizarea unei etalon și precizia astfel poate fi bună.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

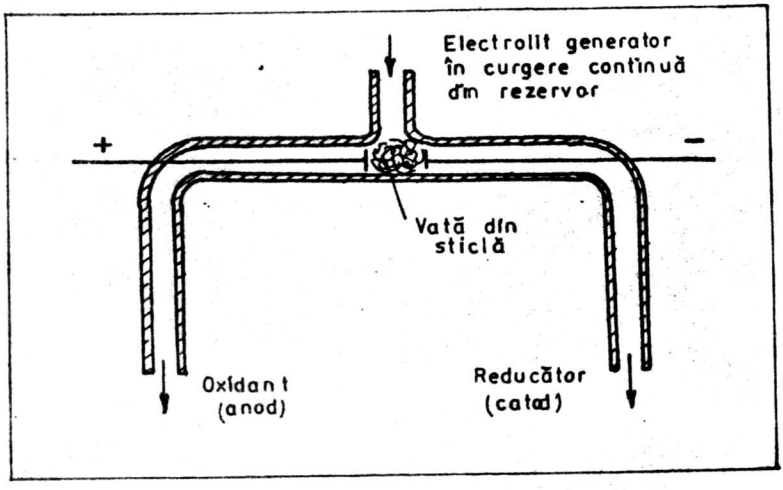


Figura 4.2 - Aranjament pentru generarea externă a reactivului de titrare.

Operarea cu ajutorul sistemului coulometric prezentat în figura 4.1 poate fi realizată şi în **sistemul automat,** modalitate preferată celei în sistem simplu. Dacă reacţiile de electrod şi celelalte reacţii sînt rapide, atunci este important ca sistemul să fie prezentat cu un releu ce întrerupe curentul şi cronometrul cînd potenţialul electrodului de lucru atinge valoarea finală. Este de notat contrastul dintre acest mod de operare şi terminarea titrării realizată cu ajutorul unui titrator automat potenţiometric sau fotometric. Întrucît curgerea soluţiei nu trebuie oprită în coulometrie, instrumentaţia poate fi simplă şi solidă. În concluzie, aparatura coulometrică a luat locul biuretei şi al soluţiilor standard necesare în mod firesc în realizarea titrărilor. Din păcate, este imposibil de îndepărtat cîteva dintre dificultăţile care apar dacă titrarea coulometrică trebuie să învingă situaţii în care apar reacţii între reactant şi titrat. Pentru a obţine o precizie bună (± 0,5%) cu aceste sisteme în astfel de situaţii mai trebuie adăugate o serie de elemente suplimentare, ca de exemplu, în cadrul titratorului potenţiometric cînd generarea titrantului trebuie întreruptă rapid şi pornită de cîteva ori pînă la atingerea adevăratului punct de echivalenţă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 4.2. - Metode pentru generarea coulometrică a titrantul.

Specia generată	Condiţiile tipice soluţiei	Electrodul de lucru	Speciile titrate tipic
Br_2	H_2SO_4 0,1M	Pt	Sb(III), I^-, Tl(I), U(IV)
	NaBr 0,2M	Pt	Diferiţi compuşi organici
I_2	KI 0,1M	Pt	AS(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}
	Tampon fosfat pH=8,0	Pt	
Cl_2	HCl 2M	Pt	I^-,As(III)
Ce(IV)	Sulfat ceros 0,1M	Pt	Fe(II); $Fe(CN)_6^{4-}$
	H_2SO_4 1,5M	Pt	
Mn(III)	$MnSO_4$ 0,45M	Pt	Acid oxidic, Fe(II),AS(III)
	H_2SO_4 1,8M	Pt	
Ag(II)	$AgNO_3$ 0,1M	Au	AS(III); V(IV); Ce(III)
	HNO_3 5M	Au	Acid oxalic
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$ 0,2M,pH=2	Pt	Zn(II)
Cu(I)	$CuSO_4$ 0,02M	Pt	Cr(VI); V(V); IO_3^-
Fe(II)	Sulfat feric de amoniu 0,6M	Pt	Cr(VI); V(V); MnO_4^-
	H_2SO_4 2M	Pt	
Ti(II)	Sulfat titanc 0,6M	Pt	Fe(III); V, U(VI), Ce(IV)
	H_2SO_4 6M	Pt.Hg	
Ag(I)	$HClO_4$ 0,5M	Ag(anod)	Cl^-,Br^-,I^-
EDTA(y4-)	$HgNH_3Y^{2-}$ 0,02M	Hg	Ca(II),Zn(II);Pb(II),etc.
	NH_4NO_3 0,1M,pH=8,3		
H+sau OH-	Diferiţi electroliţi	Pt	HO^- sau H^+,acizi sau baze organice

4.4. Instrumente pentru coulometria la potenţial constant

În coulometria la potenţial controlat electroliza totală a analitului este realizată la un potenţial fixat şi din sarcina electrică totală este calculat numărul de echivalenţi gram de analit. În acest sens sînt necesare două module cu design simplu: un întrerupător precis de curent cu un domeniu larg de lucru şi un dispozitiv automat precis care să controleze potenţialul electrodului de lucru fără interferenţe din partea altor elemente ale celulei coulometrice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Integratorul de curent necesar trebuie să constituie baza unui integrator coulometric bun, cu o protecție adecvată a comenzii de intrare și un control adecvat al amplificării în curent continuu, lucru care asigură obținerea unei integrări precise. Trebuie precizat că în coulometrie trebuie acordată o atenție deosebită surselor de erori, cum ar fi curentul faradaic datorat electrolizei impurităților și altor erori ce apar în celula de electroliză.

Dispozitivul operațional cu amplificare pentru menținerea unui potențial fixat este **potențiostatul.** În figura 4.3 este prezentat circuitul lui

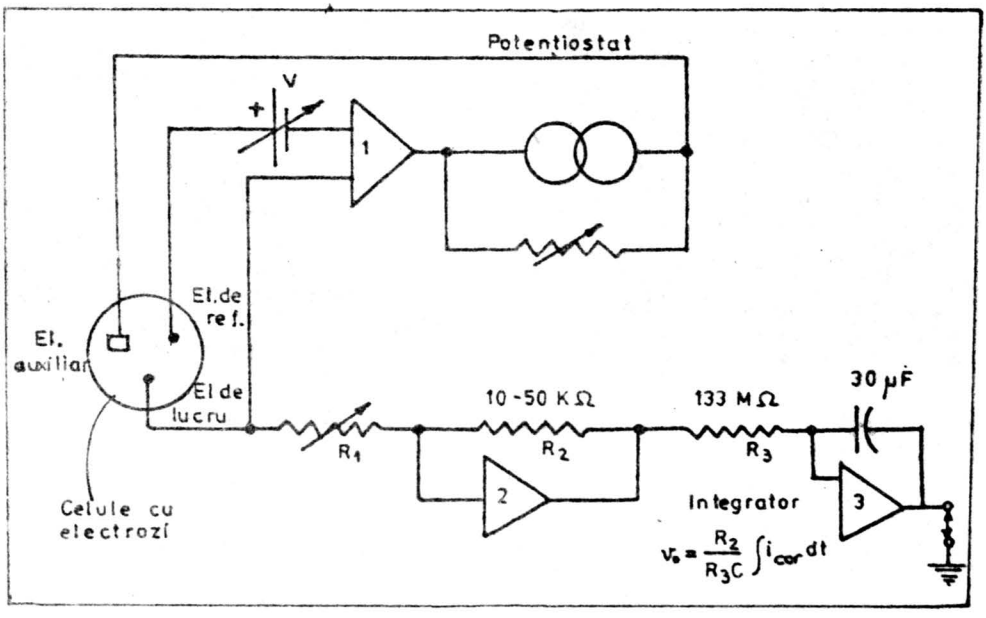


Figura 4.3. - Reprezentarea schematică a circuitului pentru coulometrie la potențial controlat. Potențiostatul menține electrodul de lucru exact la V volți față de electrodul de referință.

Booman conceput pentru determinarea coulometrică la potențial constant.

4.5. Electrogravimetria. Aparatură și procedee

Poate fi analizată o mare varietate de metode a căror activitate este sub cea a manganului, prin **electrodepunere la potențial controlat.** Acest tip de analiză a fost una dintre primele metode de mare precizie dar de mică utilitate în analiza obișnuită. Ca și în primele momente ale punerii la punct ale metodei, **electroanaliza** implică acele metode care măsurau cantitatea de substanță prezentă prin creșterea în greutate a electrodului de lucru, dacă substanța de analizat era depusă cantitativ. O analiză electrogravimetrică de succes a unei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

probe date este posibilă numai dacă substanţa de analizat îndeplineşte următoarele condiţii:

(1) Depunerea sub forma unui strat aderent pentru a creea o suprafaţă care să permită obţinerea unei densităţi de curent suficiente, astfel încît electroanaliza să fie completă într-un timp rezonabil (sînt preferaţi timpi sub o oră);

(2) Electroanaliza să aibă loc cantitativ la potenţiale cît mai coborîte astfel încît nici o altă substanţă să nu se poată depune.

De reţinut că eficienţa de curent nu trebuie să fie neapărat 100%. Dacă o altă substanţă este redusă la electrodul de lucru, trebuie avut grijă ca aceasta să nu se depună şi ea în stratul aderent depus pe electrod din substanţa de analizat. O discuţie asupra factorilor care controlează gradul de aderenţă a unei substanţe nu poate face obiectul acestei lucrări. Totuşi cîteva menţiuni trebuiesc făcute asupra condiţiilor în care se obţin depozite potrivite pentru analiză. Date fiind caracteristicile chimice ale probei, posibilitatea atingerii obiectivelor acestei tehnici, depinde în mare măsură de cît de eficient poate fi controlat potenţialul electrodului de lucru. Pe durata unei reducerii totale, catodul ca electrod de lucru, devine constant mai negativ sau mai catodic ca potenţial. Cît de mare trebuie să fie modificarea potenţialului pentru electroliza cantitativă a substanţei de analizat, se poate deduce din ecuaţia lui Nernst, aşa cum s-a procedat în secţiunea 4.2. Astfel de calcule au o mare valoare în cazul în care pot interfera şi alte metale. Figura 4.4 prezintă diferenţa minimă între

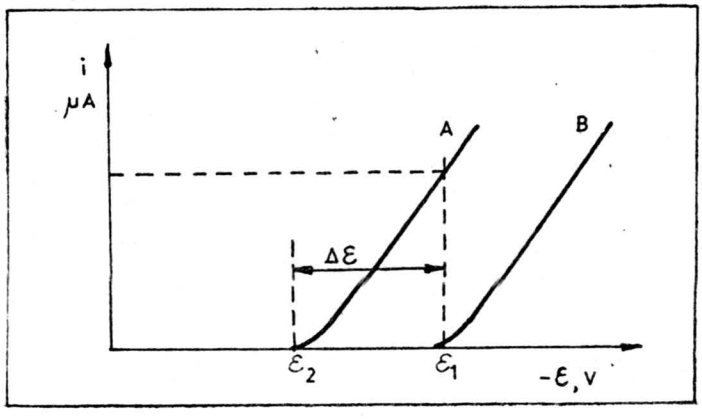


Figura 4.4 - Electroliza selectivă prin controlul potenţialului electrodului de lucru. Substanţa A poate fi redusă fără interferenţa substanţei B, dacă potenţialul catodului (faţă de un electrod de referinţă) este menţinut între valorile ε_1 şi ε_2

două curbe i=f(ε) de electroliză care să permită separarea a două metale. Se poate observa că potenţialul electrodului de lucru nu este necesar să fie menţinut constant dar nu trebuie să depăşească valoarea ε_1,valoare la care electroliza metalului B nu are loc. Pentru a avea un timp de electroliză minim, potenţialul electrodului trebuie menţinut la cele mai negative valori posibile,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

evitînd însă: (a) producerea de interferențe ($\varepsilon < \varepsilon_1$); (b) depunerea de metal să nu aibă loc prea rapid pentru a permite realizarea unei depuneri aderente.

În finalul acestor considerații referitoare la controlul potențialului electrodului de lucru (catodul), trebuie luat în considerare și anodul. În anumite situații, produsul proceselor de oxidare la anod interferă cu procesul de reducere. Posibilități pentru apariția unor astfel de interferențe sînt inerente în cazul celulelor deschise utilizate în electrogravimetrie și în cazul selectării platinei ca material anodic. Dacă la anod se produce clor sau oxigen (așa cum se întîmplă adesea în absența izolării electrodului), o parte din gaz în mod obișnuit "mătură" suprafața catodului, reoxidînd metalul depus. Acești agenți oxidanți trebuiesc îndepărtați prin adăugarea unor substanțe cum ar fi clorhidrantului de hidrazină, în funcție de depolarizantul anodic. Prin definiție, astfel de substanțe sînt oxidate la potențiale sub cele necesare pentru clor sau oxigen și de obicei conduc la produși chimic inofensiv (hidrazina este oxidată la N_2).

Dacă potențialul electrodului de lucru este menținut la o valoare fixă, aleasă astfel încît să asigure o separare foarte riguroasă, intensitatea curentului de electroliză scade continuu în timp, conform relației:

$$it = i_0 . 10^{-k.t} \qquad \textbf{(4.10)}$$

unde i_0 este intensitatea curentului și k este o constantă definită prin relația

$$k = 0{,}43 \frac{D \cdot A}{v \delta}, \qquad \textbf{(4.11)}$$

unde A estearia suprafeței electrodului, D este coeficientul de difuzie al speciei ce trebuie redusă, v este volumul soluției și δ este grosimea stratului de difuzie.

Cînd a avut loc o singură reacție, eficiența de curent este bineînțeles de 100% și în final intensitatea curentului tinde către zero. Timpul necesar pentru depunerea unui anume procent poate fi calculat din ecuația (4.10). În unele cazuri reducerea la electrodul de lucru poate fi însoțită de degajare de hidrogen. Atunci intensitatea curentului scade la valori mici dar diferite de zero.

Ionii metalici care pot interfera pe durata electrolizei pot fi separați și pe cale electrochimică. Astfel, un catod de mercur cu suprafață mare (sub agitare)poate fi utilizat în acest scop. Deoarece catodul este mercurul, potențialul necesar pentru a efectua o separare poate fi dedus în mod normal pornind de la potențialul de semiundă din literatura afectată polarografiei sau efectuînd o determinare polarografică preliminară. Potențialul ales poate fi cu circa 0,15 V mai negativ decît $\varepsilon_{1/2}$ pentru a permite separarea completă.

În condiții optime, procedeele electrogravimetrice conduc la separări și depuneri de analit de peste 99,99%. Precizia sa este de ordinul 0,1%, dar depinde de masa metalului depus și de sensibilitatea cîntăririi. Cantități mici de metal (de ordinul urmelor) pot fi determinate cu succes cu un echipament de semicroanaliză. Dacă metalul de determinat are $\varepsilon_{1/2}$ bine separat de următoarea specie cel mai ușor de redus ($\Delta\varepsilon$ =0,500V), analiza poate fi ușor de efectuat cu un control ușor al tensiunii. De exemplu, Cu(II) (ε^0=+0,340V) poate fi determinat ușor în prezența Ni(II) (ε^0=-0,250V). În acest caz, un potențial constant aplicat conduce la rezultate precise, numai dacă sînt și alte metale care pot fi depuse la potențiale apropiate, este necesar un control potențiometric. De reținut că prezența metalelor interferente nu împiedică totuși determinarea unui anumit metal prin această tehnică. În acest scop există multe posibilități de mascare și modificare a potențialului la care aceste substanțe interferente sînt electrolizate prin modificarea pH-ului sau adăugarea de agenți complexați.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Probleme

1. Cum trebuie să fie timpul necesar titrării a 0,15g metanthiol, CH_3SH, în soluţie alcalină, utilizînd ionul bromură generat electrolitic cu ajutorul unui curent constant cu intensitatea de 100mA. Se ştie că un mol de bromură oxidează doi moli de thiol.

R: t=3010s.

2. Un cronometru cu precizia de ± 0,1s este utilizat în titrări coulometrice la intensitate constantă. Probe de ordinul 10^{-4} echivalenţi trebuiesc electrolizate. Cît este curentul maxim care poate fi utilizat dacă incertitudinea în determinarea probei nu trebuie să fie mai mare ± 0,1%?

3. Pentru titrările de rutină cu ajutorul unui coulometru la curent constant sînt adecvate intensităţi ale curentului de 1 pînă la 10mA. Este utilizat în acest sens un cronometru cu o precizie de 0,1s, dar este de dorit a se marca scala astfel să fie posibilă citirea direct în miniechivalenţi sau microechivalenţi electrolizaţi. Pentru doi curenţi utilizaţi, cît de mare trebuie să fie scala de timp la intervale corespunzătoare de 20s şi de 100s?

4. Ionii ce reacţionează cu Ag^+ pot fi determinaţi electrogravimetric prin depunere pe un anod de argint, conform reacţiei:

$$Ag(s)+X^- \longrightarrow AgX(s)+e^-$$

a) Care trebuie să fie masa finlă a anodului de argint utilizat pentru a electroliza 75.00ml de soluţie 0,02380mol.L^{-1} KSCN dacă masa iniţială a anodului este 12,463g?

b) La ce potenţial (faţă de ESC drept catod) 0,10 mol.L^{-1} Br^- vor fi depozitaţi ca AgBr(s)?

c) Teoretic este posibil să se separe 99,99% 0,1 mol.KI de o,1 mol. KBr prin electroliza la un anod cu potenţial controlat?

BIBLIOGRAFIE

/1/ Howarad A.Strobel, Wiliam R.Heineman, Chemical Instrumentation. A Systematic Approach. Thrid Edition, John Willey et sons, New York, Cherchester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989

/2/ Gary D Cristian, James E.O'Reilly, Allyn and Bacon Inc., Boston, London, Sydney, Toronto, 1986

/3/ Donald T Sowyer, William R.Heineman, Janice M.Beebe, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbone, Toronto, Singapore, 1984

/4/ Daniel C.Haris, Quantitative Chemical Analysis, W.H.Freeman and Company, New York, 1987

/5/ Constantin Luca, Alexandru Duca, Ioan Al.Crişan, Chimie analitică şi analiză instrumentală. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1983.

/6/ Allen J.Bord, Larry R.Foulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Capitolul 5.

Metode conductometrice

5.1. Aspecte generale.

Măsurarea conductanței electrice a soluțiilor intră în categoria măsurărilor electroanalitice. Această tehnică se deosebește însă de tehnicile electrodice descrise în capitolele precedente, care implică măsurarea proprietăților interfaciale ca transformări redox ce decurg la suprafața unui electrod denumit electrod indicator sau electrod de lucru. Prin contrast, conductanța electrică este o proprietate nespecifică a electroliților, dar care poate fi utilizată cu succes la măsurarea concentrațiilor speciilor ionice, în elucidarea gradului de disociere a substanțelor ionogene în diverși solvenți, precum și în dezvoltarea unei teorii a soluțiilor de electroliți.

Aplicarea metodelor conductometrice se extinde de la sisteme cu conductanță mică și concentrație foarte mică (de exemplu, soluții apoase saturate AgCl, la 25°C) pînă la cele cu conductanță mare și concentrație mare (de exemplu, săruri topite în amestec NaCl-KCl la 800°C). Dacă în soluția diluată (în solvent pur) se află un singur electrolit tare, concentrația sa poate fi găsită ca fiind proporțională cu conductanța observată. La concentrații mai mari decît 10^{-3} mol. L^{-1}, conductanța poate fi utilizată pentru măsurarea concentrației dacă se obține mai întîi curba de etalonare.

În probele obișnuite sînt prezenți totdeauna cîțiva electroliți (din care unii sînt impurități). Contribuția fiecărui analit la valoarea conductanței în acest caz nu poate fi dedusă chiar așa ușor. Dar chiar și în aceste situații, concentrația unui analit simplu poate fi determinată conductometric dacă analitul respectiv poate fi făcut să fie singura specie a cărei concentrație să varieze. Din acest motiv, mulți analiți pot fi determinați prin titrare conductometrică. Dacă se lucrează atent, este posibil să se obțină o precizie de ±1% în determinările conductometrice, iar în cazul în care se lucrează cu echipament de precizie și control atent al variabilelor de lucru, se poate ajunge și la o precizie de ±0,1%.

5.2. Relații conductometrice.

Proprietatea fundamentală urmărită în măsurările conductometrice este conductanța electrică. Este cunoscut faptul că rezistența electrică R a unui corp conductor depinde de natura conductorului și de dimensiunile sale, conform relației:

$$R = \rho \frac{l}{A} \qquad (5.1)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care ρ este **rezistivitatea electrică** sau **rezistenţa specifică**, l este lungimea conductorului, iar A este aria secţiunii transversale a acestuia. Cum R se măsoară în ohmi, ρ trebuie să aibă ca unitate de măsură ohm.m^{-1} în S.I. sau ohm.cm^{-1}.

Mărimea:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho \cdot l} \qquad (5.2)$$

se numeşte **conductanţă** şi se măsoară în simenşi (1S= 1Ω^{-1}), iar mărimea $1/\rho = \sigma$ poartă denumirea de **conductanţă specifică** sau **conductivitate** şi are ca unitate de măsură Ω^{-1}m^{-1} în S.I. sau Ω^{-1}cm^{-1}, care uneori se notează şi mho (ohm reciproc).

În electrochimie o rezistenţă măsurată depinde de distanţa dintre doi electrozi, de aria acestor electrozi şi de volumul soluţiei de electrolit dintre ei. De exemplu, dacă o probă este plasată între o pereche de electrozi plani şi paraleli, rezistenţa măsurată creşte liniar cu distanţa l dintre electrozi şi descreşte liniar cu aria suprafeţei A a electrozilor. Pentru a elimina dependenţa de formă şi dimensiuni, se defineşte **rezistenţa specifică** ρ, ca rezistenţa unui cub de probă cu latura de 1cm. Reciproca lui ρ, este **conductanţa specifică,** care aici se notează prin K şi ea interesează în mod deosebit. Ea este definită prin relaţia:

$$K = \frac{l}{\rho} = \frac{l}{A \cdot R} \qquad (5.3)$$

şi are ca unitate de măsură Ω^{-1}.cm^{-1}.

Pentru măsurări în soluţie, raportul l/A este prestabilit prin poziţionarea electrozilor la o anumită distanţă şi cu anumită dimensiune.

Pentru electroliţii dizolvaţi este convenabil să se definească şi o **conductanţă echivalentă** ca fiind conductanţa asociată cu o sarcină electrică de un Faraday. Aceasta înseamnă conductivitatea unei porţiuni de soluţie subţire de 1cm, înălţime şi lăţime suficientă pentru a avea un volum de soluţie care să conţină un echivalent de electrolit. Conductanţa echivalentă, notată Λ este definită drept **conductanţă specifică** dată de expresia

$$\Lambda = 1000\,K/C \qquad (5.4).$$

unde C reprezintă concentraţia normală a soluţiei. Întrucît atît ionii pozitivi cît şi cei negativi contribuie la transportul sarcinii electrice (apariţia curentului) se poate scrie relaţia (5.4) în funcţie de conductanţele echivalente λ^- şi λ^+:

$$\lambda^+ + \lambda^- = \frac{1000K}{C} \qquad (5.5).$$

Numai la diluţie infinită conductanţele ionice sînt cunoscute cu precizie. Tabelul 5.1. prezintă o serie de valori ale lui λ^0 la diluţie infinită.

Se naşte acum întrebarea cum se poate lega conductanţa cu discuţiile despre transportul de masă. Aşa cum s-a menţionat, conductanţa este măsura experimentală a proceselor de transport denumite **migrare**. Dacă se aplică o diferenţă de potenţial între o pereche de electrozi, ionii se deplasează mai întîi pentru a se creea stratul dublu electric în jurul suprafeţei electrodului. Dacă diferenţa de potenţial aplicată este suficient de mare, poate începe şi oxidarea şi reducerea speciilor electroactive. Cu cît ionii sînt îndepărtaţi prin reacţie, ionii suplimentari se vor deplasa către electrozi. Figura 5.1. ilustrează în termeni simpliştі mecanismul prin care se produce conducţia.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 5.1.- Conductivităţile echivalente limită ale unor ioni, la 25^0C.

Ionul	λ_0	Ionul	λ_0
H^+	349.8	HO^-	198,6
Li^+	38.7	F^-	55,4
Na^+	50.1	Cl^-	76,4
K^+	73.5	I^-	76,8
NH_4^+	73.5	NO_3^-	71,5
$CH_3NH_3^+$	58.7	ClO_3^-	64,6
Mg^{2+}	53.8	CH_3COO^-	40,9
Ca^{2+}	59.5	SO_4^{2-}	80,0
Ba^{2+}	63.6	CO_3^{2-}	69,3

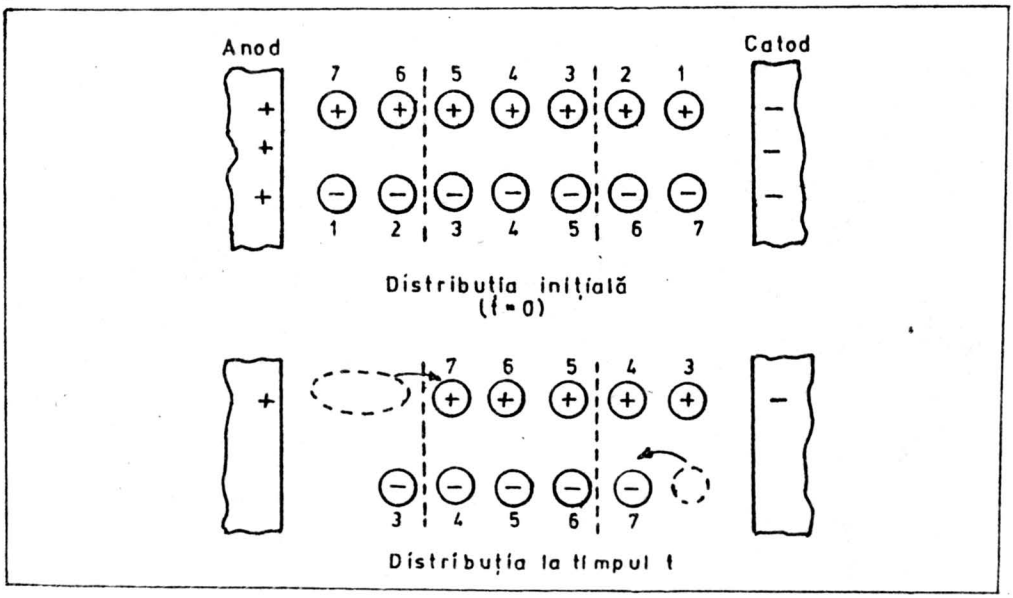


Figura 5.1.- Reprezentarea schematică a transportului prin migrare. Stratul dublu electric de la suprafaţa electrozilor este omis. În timp ce iniţial există un număr iniţial egal de ioni pozitivi şi negativi în soluţie, la momentul t doi cationi şi doi anioni sînt îndepărtaţi prin electroliză. Dacă mobilitatea cationilor este de două ori mai mare decît cea a anionului, în timp ce doi cationi sînt deplasaţi şi descărcaţi la catod, numai un anion este deplasat şi descărcat la anod. Speciile ionice neelectrolizate simplu tind a se acumula la electrozi.

Intensitatea curentului printr-o unitate de volum cubică de soluţie poate fi exprimat în termeni de mobilitate. Pentru simplitate, să presupunem că în soluţie există un singur electrolit complet disociat. Pentru ionii pozitivi, notăm cu N_+ numărul lor pe cm^3, cu u_+ mobilitatea lor şi cu z_+ sarcina lor. Cantităţile echivalente pentru ionii negativi vor fi totale cu N_- ,u_- şi z_-.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sarcina totală ce sosește la catod pe unitatea de suprafață pe secundă este $N_+.u_+.zeE$. Pentru a obține intensitatea curentului ce traversează celula, trebuie inclusă sarcina sosită la anod. Expresia intensității curentului are forma:

$$i=(N_+.u_+.z_+ + N_-.u_-.z_-)eEA \qquad (5.6)$$

Prin utilizarea legii lui Ohm și a ecuației (5.3), se poate obține expresia conductanței specifice din ecuația (5.6), se va obține:

$$K=(N_+.u_+.z_+ + n_-.u_-.z_-).e \qquad (5.7)$$

La concentrații foarte mici, ionii devin practic independenți. Orice ion se mișcă în mediul în care alți ioni sînt atît de depărtați încît ei nu influențează viteza sau comportarea fizică. Dar pentru concentrații de ordinul 10^{-6} și mai mari, ionii se apropie unii de alții suficient astfel încît forțele interionice să devină importante. În același timp încep să se asocieze. Acolo unde au loc astfel de procese, conductanța descrește proporțional.

Pe baza teoriei electrostatice generale a electroliților, dezvoltată de către Fuoss și Onsager, se poate reprezenta conductanța, prin următoarea relație:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\cdot C^{1/2} + E\cdot C\log C + J.C \qquad (5.8)$$

unde: Λ_o este conductanța echivalentă la diluție infinită, S este coeficientul lui Onsager de limitare a legii conductanței, E este o constantă (atît E cît și S sînt determinate la temperatura absolută în funcție de constanta dielectrică și vîscozitatea solventului, tipul de valență al solventului și alte constante; S include de asemenea și Λ), iar J este un factor dependent de mărimea ionului. Modificări potrivite și corecte ale ecuației (5.8) pot fi făcute avînd în vedere și asocierea electroliților. Ecuația s-a dovedit valabilă pînă la concentrația de 0,1 N. În tabelul 5.2. sînt prezentate valorile conducției echivalente pentru o serie de electroliți ca funcție de concentrație.

Tabelul 5.2.- Conductanța echivalentă ca funcție de concentrație la 25^0C pentru o serie de electroliți

Concentrația, N	HCl	NaCl	$AgNO_3$	1/2 $CaCl_2$	1/2 $CuSO_4$
0,0005	422,74	124,50	131,36	139,93	121,60
0,0010	421,36	123,74	130,51	130,36	115,26
0,0050	415,80	120,65	127,20	124,25	94,07
0,0100	412,00	118,15	124,76	120,36	83,12
0,0200	407,24	115,76	121,41	115,65	72,20
0,0500	399,09	111,06	115,24	108,47	59,05
0,1000	391,32	106,74	109,14	102,46	50,58

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3. Măsurări în curent alternativ

Deoarece conductanţa implică transfer de masă, atît soluţia cît şi electrozii sînt afectate pe durata măsurării. Dacă se impune un anumit curent continuu de o anumită tensiune, prin celula de conductanţă apar două efecte imediate şi nedorite. Electrozii se polarizează uşor, astfel că: (a) stratul de soluţie de lîngă electrozi tinde să devină cît mai sărac în orice specie care suferă oxididarea şi reducerea; (b) suprafaţa electrozilor suferă alterări din cauza produşilor de electroliză. Efectele nu sînt serioase dacă intensitatea curentului este menţinută mică ($<10^{-7}$A), dar trebuie să i se acorde atenţie în mod normal. Dacă avem de-a face cu un curent de intensitate mare, conductanţa măsurată în curent continuu poate fi incorectă.

Dacă se aplică o tensiune alternativă de audiofrecvenţă, modificările descrise sînt mici. Datorită frecvenţei reversibile pe durata electrolizei, mişcarea ionilor şi electroliza care are loc în prima jumătate a ciclului poate fi distrusă în parte sau complet pe durata celei de-a doua jumătăţi a ciclului. Concentraţiile sînt menţinute esenţialmente constante chiar dacă există curent.

Conductanţa soluţiei şi densitatea de curent la electrod pentru un potenţial aplicat dat reprezintă baza stabilirii variabilelor la frecvenţa optimă. Dacă sînt studiate soluţii cu conductibilitate redusă ($K<10^{-7}$), sau dacă densitatea de curent este foarte scăzută, chiar şi în curent continuu se pot face măsurări corecte. Dacă conductanţa este ceva mai mare, o frecvenţă de 60Hz permite măsurări precise. În mod normal se utilizează cu preferinţă o frecvenţă de aproximativ 1000Hz.

Dacă se cere o precizie mare, se caută conductanţa la cîteva frecvenţe în intervalul de audiofrecvenţă şi se extrapolează apoi la frecvenţă infinită.

De reţinut că valori mari ale conductanţei, în mod obişnuit, în domeniul radiofrecvenţelor (10^5-10^7Hz). Modificarea este o consecinţă directă a creşterii importanţei circuitelor capacitiv şi inductiv întregii capacităţi a celulei precum şi rezistenţa soluţiei. Consideraţii separate asupra măsurării vor fi făcute în cele ce urmează.

O posibilitate pentru a elimina efectul polarizării de suprafaţă o constituie utilizarea unor electrozi din platină platinată. Aceştia sînt electrozi pe care platina fin divizată este depusă prin electroliză într-un strat subţire şi adecvat.

5.4. Celule de conductibilitate

De obicei celulele sînt confecţionate din sticlă rezistentă. Dacă sînt necesare suprafeţe netede (de exemplu, în multe domenii din industrie), pot fi utilizaţi şi alţi electrozi, cum ar fi cei din cauciuc dur sau unele materiale plastice. Electrozii sînt în general piese plate din folii de platină aliniate paralele una cu alta. Este esenţial ca electrozii să fie fixaţi rigid în spaţiul afectat lor. Un design specific este prezentat în figura 5.2 unde fiecare electrod este fixat într-un suport propriu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

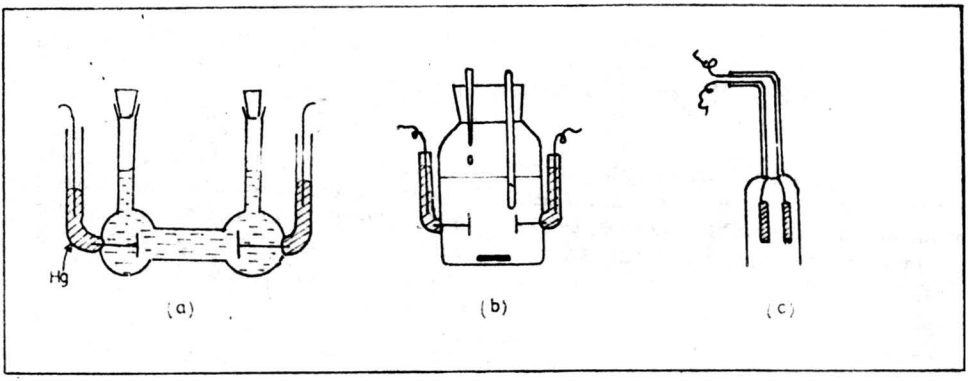


Figura 5.2 - Trei tipuri de celule de conductibilitate (a) Celulă de conductibilitate de precizie; (b) celulă conductometrică de titrare; (c) celulă de concentrație tip dip

O atenție deosebită trebuie acordată conectării conductorilor la electrozi, excepție făcînd-o situația în care este necesară o precizie de 2-5%. Dacă conductorii sînt neizolați și sînt puși în contact nemijlocit cu soluția, un curent parazit și unul capacitiv va trece prin ei. De aceea, în practică se utilizează conductori izolați din sîrmă și fixați în camera electrodului în direcția opusă.

Rezistența soluției între electrozi este funcție nu numai de conductanța specifică K ci și de volumul dintre electrozi. Pentru o pereche de electrozi plani și paraleli de suprafață A și distanță între ei, l, K poate fi obținut rescriind ecuația (5.3) ca R=l/A.K. În practică se determină raportul l/A, numit **constanta celulei**, prin măsurarea rezistenței foecărei celule dacă se folosesc soluții de KCl, conductibilitatea sa putînd fi determinată cu mare precizie în celulele cu gemometrie constantă a electrozilor. Pentru a determina corect conductibilitatea în intervale diferite de concentrație este de recomandat să se utilizeze celule cu diferite constante ale celulei. În cadrul determinărilor în mediu apos sînt necesare celule cu constante de la 0,1 la 10. În medii neapoase sînt necesare alte intervale.

Controlul temperaturii este indispensabil dacă este necesară o măsurare de încredere a conductibilității. Conductibilitatea specifică a electroliților crește în medie cu 2% pe ^{0}C. Pentru a reduce eroarea din această sursă cu 1% este necesar un control de temperaturi de $\pm 0,5^0$C, iar pentru a reduce eroarea la 0,01% este necesar un control al temperaturii la nivelul de $\pm 0,005^0$C. De obicei, în acest scop se utilizează o baie de ulei pentru a menține temperatura constantă. Apa ca fluid de termostatare este mai puțin utilizată datorită electelor capacitive nedorite ce apar între celulă și suportul de susținere.

5.5. Circuitul de măsură

Puntea Wheastone în curent alternativ este un instrument clasic pentru măsurarea rezistenței sau conductivității unei soluții de electrolit. În figura 5.3 este prezentată reprezentarea schematică a circuitului cu puntea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Wheastone în două variante. Astfel în figura 5.3 este prezentat circuitul punții în

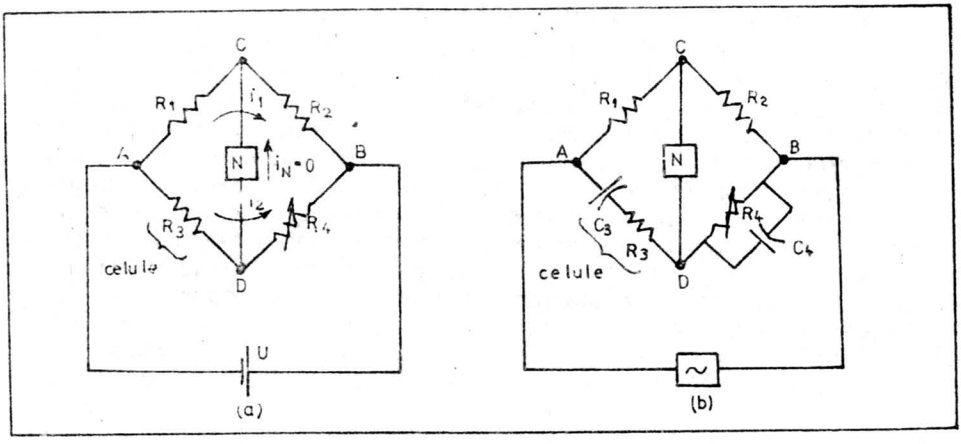


Figura 5.3.- Circuitul cu puntea Wheastone în două variante. În fiecare R_1 și R_2 sînt rezistențe fixe iar N este un detector de nul potrivit. (a) punte simplă de curent continuu; (b) Puntea de conductanță în curent alternativ. Combinația C_4-R_4 asigură compensarea adecvată pentru rezistența și capacitatea celulei conductometrice

curent continuu, pentru a putea fi comparat cu cel în curent alternativ din figura 5.3.b. Este de reamintit că pentru echilibrarea punții în curent continuu este necesar ca potențialele punctelor C și D să fie egale, condiție care conduce la relația:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \qquad (5.9)$$

Conductanța este apoi estimată scriind reciproca lui R_3. Este de înțeles că trebuie să fie menținut un echilibru de ± 0,1%. Unele variații sînt datorate unei impedanțe a punții. Sursele de eroare la puntea de curent alternativ vor fi discutate în cele ce urmează.

Intervalul valorilor rezistenței măsurabile poate fi dedus din ecuația (5.9). Dacă $R_1 = R_2$, rezistența necunoscută R_3 poate fi măsurată cu ajutorul punții din figura 5.3.b, dacă valoarea acesteia se află în intervalul de valori $0 \leq R_3 \leq R_4$. Întrucît acest interval este mic, sînt importante căile de mărire a sa.

O metodă în acest sens este aceea de a varia raportul R_1/R_2 sau valoarea R_3. Punți care oferă cîteva seturi de raporturi R_1/R_2 de la 0,01 la 100 sînt obișnuite în practică. Intervalul de eroare și precizie este foarte important în acest caz și este necesar să fie în jur de ± 1%.

O altă variantă de mărire a intervalului de măsură constă în utilizarea de celule cu diverse valori ale constantei celulei. Aceste sisteme permit utilizarea de valori egale pentru R_1 și R_2. Dacă R_1 și R_2 au valori egale și sînt constituite cu atenție și sînt stabile (din aliaje cu coeficient de temperatură scăzut, putem considera că rezistența lor se va modifica puțin în funcție de timp și de temperatură și va menține constant raportul lor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Surse de erori. Rezistența de contact între legături, care este o sursă majoră de erori, poate fi micșorată prin menținerea tuturor contactelor posibile în serie cu surse de putere sau detectori.

Vor fi luate în considerare cîteva surse de erori, în special cînd se utilizează curent alternativ. Rezistorii care compun părțile punții posedă inductanță și capacitate și chiar celula însăși poate fi privită ca o combinație de capacități și rezistențe. Apoi există un număr considerabil de curenți paraziți posibili în puntea de curent alternativ. Aceștia sînt de două tipuri. Orice parte a punți are o anumită capacitate față de cea de bază și poate oferi o pierdere de curent. De asemenea, pe baza existenței virtuale specifice într-o bobină caracterizată de o anumită inductanță și o anumită rezistență, există posibilitatea unei căderi de tensiune pe liniile de curent sau pe oscilatorii care compun puntea de putere. Erorile datorate acestor surse pot fi reduse considerabil prin rezistențe corespunzătoare, sisteme de protecție și aranjamente fizice. Rezistorii vor fi bobinați neinductiv. Se realizează o răsucire bifilară pe care lungimea firului necesară, este dublată în sens invers, permite micșorarea inductanței. Este avantajos de a avea o capacitate reziduală suficientă, astfel încît reactanța capacitivă aproape să anuleze reactanța inductivă la frecvența la care se lucrează. Capacitatea C_3 a celulei poate fi compensată prin plasarea unui condensator variabil C_4, plasat în paralel cu rezistența R_4, așa cum se arată în figura 5.3.b.

Surse de putere. Multe instrumente industriale și din domeniul măsurărilor de conductibilitate lucrează la 60 Hz în curent alternativ. Mult mai multă precizie se obține prin lucrul în domeniul 500-4000 Hz. În acest caz se folosește în mod obișnuit un generator de semnale sinusoidale. Este ideal să fie folosită o undă unică de curent alternativ (un semnal sinusoidal pur) cu o variație a amplitudinii de la zero la cîțiva volți. Dacă sînt reduse la maxim armonicele care pot apărea, se poate obține un echilibru mai precis și problemele legate de variația fazelor pot fi simplificate.

Relații între faze. Pentru un echilibru real în punte semnalele trebuie să fie în fază în punctele C și D (figura 5.3.b). Această condiție necesită fie reschimbări de fază în aceleași ochi al punții, ori aceeași schimbare de fază pe fiecare ochi. Numai ultima variantă este posibilă de obicei. Capacitatea și inductanța rezistențelor și celulei pot fi micșorate dar nu eliminate. Dacă se solicită o precizie de numai 1%, atunci se poate ignora diferența de fază, dacă rezistorii din punte sînt stabiliți cu atenția corespunzătoare. Pentru cele mai multe măsurări și titrări conductometrice, diferența de fază poate fi neglijată. Pe de altă parte, lucrările în care precizia necesară trebuie să fie 0,1% sau mai bună, este necesară o examinare atentă a dependenții fazelor pe fiecare ochi al punții. Este posibil să se simplifice problema prin utilizarea de rezistori astfel încît R_1 și R_2 să fie nu numai egali ca rezistență, dar și comportarea în fază să fie identică.

Amplificatori ai punții. Un amplificator conceput să dea un răspuns logaritmic oferă un avantaj clar pentru că el va produce cel mai mare răspuns, unde semnalul este cel mai mic, lîngă punctul de echilibru. Pot fi realizate și cîteva sisteme de protecție împotriva supraîncărcărilor și aceste sisteme nu sînt greu de incorporat. Amplificatoarele au inevitabil o capacitate inevitabilă. Întrucît posibilitatea de apariție și mărirea unor semnale parazite este mare, o protecție electrostatică a amplificatoarelor este esențială și prezența unor transformatori de cuplare între punte și amplificator, ori între diverse etaje ale amplificatorului. Acolo unde trebuie să se utilizeze transformatori, ei trebuie să fie mai mici și protejați magnetic. Situația se poate îmbunătăți considerabil dacă punctele C și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D pot opera la potenţial zero prin intermediul unui dispozitiv Wagner sau a unuia similar. Multe punţi comerciale utilizează 60 Hz pentru linia de tensiune şi frecvenţe cuprinse în domeniul audio de 500-1000 Hz prin intermediul unui oscilator. Detectorul de nul poate fi un tub electronic (ochi magic), osciloscop sau alt dispozitiv adecvat să înregistreze nivelul tensiunii în curent alternativ în intervalul punţii.

Titrator conductometric. Dacă în practică interesează numai urmărirea modificării conductanţei, puntea Wheastere nu este obligatoriu să fie prezentă. Legea lui Ohm, u=iR, arată că variaţii în rezistenţa celulei pot fi măsurate prin determinarea lui i, dacă se foloseşte o tensiune impusă U, $\Delta i = U/\Delta R$. Este uşor să se realizeze un sistem de lucru utilizînd amplificatori operaţionali aşa cum se poate observa în diagrama bloc din figura 5.4. În acest ciruit amplificatorul operaţional A serveşte drept amplificator de curent care furnizează o tensiune proporţională cu i. Sistemul din figura 5.4 este un instrument conceput special, pentru care este necesară numai valoarea relativă a conductanţei.

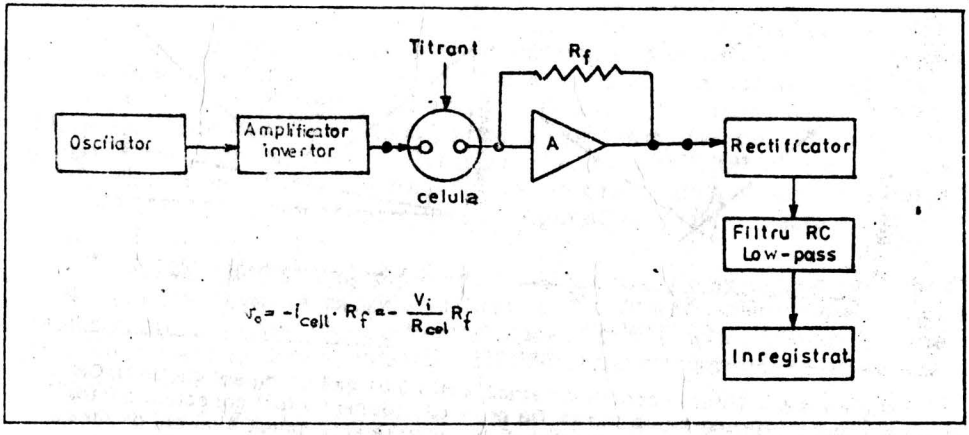


Figura 5.4 - Titrator conductometric cu amplificator operaţional pentru titrări conductometrice

5.5. Titrări conductometrice la frecvenţă joasă

În soluţie, reacţiile chimice care implică electroliţi sînt însoţite de modificări de conductanţă. Dacă modificările de conductanţă sînt suficiente, poate fi determinat punctul final al reacţiei prin simpla urmărire a conductanţei. Se poate înţelege mai bine originea acestei modificări (variaţii) luînd în considerare o reacţie ionică reprezentativă de forma:

$$A^+B^- + C^+D^- \longrightarrow AD + C^+B^- \qquad (5.10)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În ecuație, CD este titrantul și se presupune că AD, unul dintre produșii de reacție este specia cel mai puțin ionizată. Înaintea punctului de echivalență, echivalentul ionului C^+ în soluție, la orice moment este esențialmente egal cu echivalentul lui A^+, care conduce la specia AD. Concentrația lui B^- nu se schimbă. Conductanța atribuită lui C^+ crește pe durata titrării în timp ce aceea a lui A^+ descrește. După punctul de echivalență, adăugarea suplimentară de titrant face să crească conductanța proporțional cu volumul adăugat, întrucît concentrația lui C^+ și D^+ crește constant. În titrarea normală se citește periodic valoarea conductanței după adăugarea de titrant poate fi calculată aproximativ pe baza estimării puctului de echivalență fiind necesar să se obțină patru puncte sau mai multe pe fiecare pantă a titrării conductometrice (de o parte și de alta a punctului de echivalență).

Spre exemplificare, titrarea conductometrică a HCl 0,01 mol.L^{-1} cu NaOH 0,1 mol.L^{-1}, dă o curbă de titrare în formă de V ca cea prezentată în figura 5.5. Atîta timp cît ionii de hidrogen rapizi sînt înlocuiți de ioni mult mai lenți de sodiu, conductanța scade. După ce reacția este completă, adăugarea

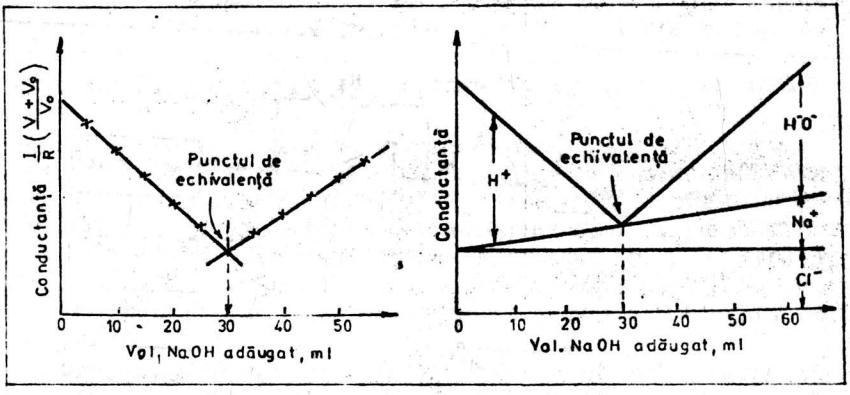


Figura 5.5. - Titrarea conductometrică a HCl 0,01 mol.L^{-1} cu soluție de NaOH 0,1 mol.L^{-1}. (a) curba de titrare. De notat că ordonata a fost conectată pentru modificarea volumului pe durata titrării. (b) Interpretarea ionică a curbei de titrare, unde se poate observa conductanțe atribuită fiecărei specii separate.

ulterioară de NaOH aduce atît ioni suplimentari de Na^+ cît și ioni cu mișcare rapidă, de HO^- și conductanța crește rapid și liniar.

Erorile datorate diluției apreciabile sînt eliminate prin multiplicarea conductanței observate cu raportul $(v+v_0)/v_0$, unde v_0 este volumul inițial al soluției supuse titrării și v este volumul de titrant adăugat (utilizarea unui titrant de 10-20 ori mai concentrat decît specia de titrant nu mai necesită această corecție). Apoi se trasează graficul considerînd cea mai corectă linie dreaptă prin fiecare set de puncte. Așa cum este indicat în figura 5.5, punctul de intersecție al celor două porțiuni liniare este punctul de echivalență. Cu un sistem prevăzut cu un amplificator operațional, asemenea celui din figura 5.4 se obține curba în mod automat, avînd grijă să fie adăugat titrantul lent, reacția avînd loc complet. De reținut că în acest caz nu se face corecția de diluție în timp ce curba este înregistrată. Porțiunile liniare ale curbei vor fi extrapolate astfel încît să poată fi dedus punctul de echivalență. Datele de conductanță în jurul punctului de echivalență sînt mai puțin valabile întrucît în această regiune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

există un mic exces din oricare ion şi reacţiile pot să nu fie complete. De exemplu, în vecinătatea punctului de echivalenţă, un acid slab sau o bază slabă sînt mult mai disociate. Similar se petrec lucrurile dacă se formează precipitate uşor solubile (în timpul titrării acestea vor fi mult mai solubile în jurul punctului de echivalenţă. Orice reacţie incompletă va conduce la o anumită curbură a reprezentării grafice.

Întrucît se poaté determina punctul de echivalenţă pe baza unor date destul de depărtate de regiunea punctului de echivalenţă se pot urmări multe reacţii care sînt incomplete şi al căror punct de echivalenţă nu poate fi localizat potenţiometric. De exemplu, fenolul, acidul boric şi alţi acizi slabi pot fi determinaţi cu succes conductometric în soluţie apoasă dar nu şi potenţiometric. De asemenea, se poate aplica metoda conductometrică la soluţii foarte diluate şi la soluţii neapoase, cu bună precizie, dacă se utilizează o punte de măsură suficient de sensibilă şi o termostatare bună. Faţă de aceste avantaje trebuie să fie avute în vedere şi o serie de limitări ale metodei.

În orice titrare este normal să fie interpretată corect forma curbei obţinute. Aceasta înseamnă printre altele şi comportarea sistemului şi asigurarea că sistemul este constituit dintr-o reacţie progresivă. Întrucît la nivelul de concentraţie utilizat normal, conductanţa variază aproape liniar cu concentraţia, nu este dificil de formulat comportarea în titrări conductometrice. Pentru a stabili forma curbei de titrare conductometrică este nevoie de cunoaşterea conductanţei ionice relative. Tabelul 5.1 prezintă astfel de valori. deşi valorile sînt valabile la diluţie infinită, ele permit o bază de comparaţie chiar şi pentru concentraţii obişnuite. Contribuţia fiecărei specii ionice este presupusă independentă de a altora. Figura 5.5.b prezintă rezultatele acestui tip de curbă la sistemul supus titrării în figura 5.5.a. În figura 5.6 procedura este aplicată din nou.

Cu punţi ca cele din figura 5.3 şi 5.4 este de aşteptat o precizie de ±1% sau mai bună în condiţii favorabile. Dacă sînt posibile aranjamente suplimentare de titrare sau de termostatare şi putem aplica o punte de mare precizie ca cea a lui Jones, comercializată de Leads şi Northrup, se poate obţine o precizie de ordinul ±0,1%.

Limitări şi surse de erori. Se poate limita un grup de limitări şi surse de erori "chimice", după cum urmează:

1). O diferenţă de pantă de nedistins între liniile ce se intersectează;

2) Curbura uneia sau a mai multor linii în jurul punctului de echivalenţă;

3). Creşterea volumului pe durata titrării;

4). Modificarea temperaturii.

Dintre acestea, numai primele două puncte necesită discuţii. În aceste discuţii se presupune că o punte precum şi celelalte sisteme instrumentale au o precizie de ±1% sau mai bună. Cu o termostatare bună şi o aparatură mai precisă se poate creşte în mod acceptabil domeniul titrărilor conductometrice. Precizia localizării punctului de echivalenţă al reacţiei depinde semnificativ de cît de mult curbele de conductanţă ce se intersectează, diferă ca pantă. În acest sens sînt de comparat curbele din figura 5.5. Evident, precizia este micşorată în ultimul caz. Într-adevăr dacă schimbarea pantei este mică o reacţie nu poate fi urmărită conductometric. În mod curent aceste dificultăţi sînt inerente în diverse sisteme şi pot apărea din cîteva motive. Mai întîi poate fi rezultatul unei concentraţii mari a electrolitului inert. De exemplu, multe reacţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

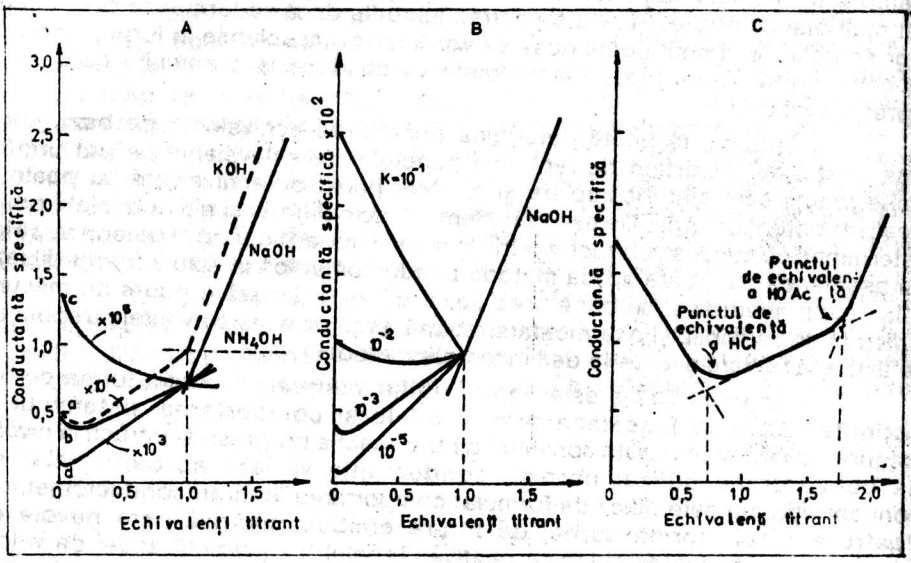


Figura 5.6 - (A) Titrarea acidului acetic la diferite titrări ionice: (a) 0,01N (b) 0,001N şi (c) 0,0001N titrat cu NaOH şi (d) 0,001N titrat cu NH4OH sau KOH. (B) Acizi de diferite tării trataţi cu NaOH; (C) Titrarea unui amestec echimolar de HCl 0,01N şi acid acetic 0,01N cu NaOH 0,1

redox nu sînt posibile la abordarea conductometrică. Adesea aceste soluţii trebuie să fie puternic acide (ca de exemplu în oxidări cu bicromat şi permanganat) bazice, sau conţin săruri suplimentare (ca în multe procedee indometrice). În multe soluţii puternic conductoare, o mică schimbare a conductibilităţii atribuită unor reacţii suplimentare, este dificil de detectat precis. În al doilea rînd, mici diferenţe în panta determinărilor pot apărea datorită diluării probei. În al treilea rînd pot apărea mici modificări ale pantei datorită faptului că proba este un electrolit foarte slab.

A doua sursă de erori chimice şi anume, reacţiile incomplete necesită numai un comentariu scurt. Dacă produsul reacţiei suferă o hidroliză, ionizare, dizolvare sau chiar alte reacţii, apare o curbură pronunţată a curbei de conductibilitate şi este greu de determinat punctul de echivalenţă. Adesea efectele deranjante pot fi suprimate.

În realizarea măsurătorilor conductometrice indirecte (titrări) de concentraţie pot fi folosite reacţiile de neutralizare, de precipitare şi cele de complexare. Cele mai multe aplicaţii ale titrărilor conductometrice implică titrările acido-bazice. Datorită mobilităţilor foarte ridicate ale ionilor H^+ şi HO^-, cele mai favorabile şi mai precise curbe de titrare se obţin cînd se titrează un acid tare cu o bază tare şi vice versa. Din tabelul 5.1 se poate observa că conductanţa echivalentă (sau mobilitatea) ionilor H^+ este de aproximativ cinci ori mai mare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

decît a altor cationi, iar cea a anionilor HO^- este de aproximativ trei ori mai mare decît cea a altor anioni.

Titrarea acizilor și bazelor slabe nu conduce la rezultate satisfăcătoare decît dacă aceasta se realizează cu un acid, respectiv cu o bază tare. Sărurile acizilor slabi pot fi titrate cu acizi tari deoarece ele sînt baze Bronsted, deci acceptoare de protoni. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie titrarea acetatului de sodiu cu acid clorhidric, conform reacției:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OAc^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + HOAc \qquad (5.10)$$

De asemenea, pot fi analizate amestecuri de acid tare și acid slab sau bază tare și bază slabă prin titrare conductometrică. Metoda este atractivă în special atunci cînd metodele simple fotometrice și potențiometrice nu furnizează rezultate satisfăcătoare.

Un loc aparte în măsurările conductometrice îl constituie măsurările continui de conductanță, realizate în scopul determinării constantelor de ionizare, a solubilității sărurilor și oxizilor, sau în special pentru urmărirea purității apei și a încărcăturii ionice a acesteia. Apa pură este caracterizată de o conductanță mai slabă decît 1.10^{-6} mho/cm. Puritatea apei este, bine înțeles, importantă în laborator, unde cîteva ppm dintr-o sare dizoivată pot masca compusul de determinat; în industrie (ca apă de cazan, sau în alte scopuri). Conductometria este utilizată în mod extensiv pentru controlul poluării apei de ploaie, rîu, lac, mare și pentru detectarea surselor de poluanți, etc.

Probleme

1. Concentrațiile a trei soluții diluate de acetat de sodiu sînt măsurate într-o celulă de conductanță în care electrozii paraleli au suprafața de $1cm^2$ și sînt plasați la 0,25cm distanță unul de altul. Rezistențele măsurate ale celor trei soluții au fost: 274,7Ω, 91,0Ω și 18,32Ω.. Să se calculeze normalitatea soluției la 25^0C.

2. Presupunînd că 2,4425g de acid benzoic sînt dizolvate într-un litru de apă pură la 25^0C. Cînd soluția este plasată într-o celulă de conductanță avînd constanta de 0,150, se obține o rezistență cu valoarea de 1114Ω.. Să se calculeze conductanța echivalentă a soluției, gradul de ionizare și constanta de ionizare.

3. Produsul de solubilitate al florurii de claciu la 25^0C este $3,9.10^{-11}$. Care este rezistența obținută dacă constanta celulei este $0,100cm^{-1}$? Se neglijează contribuția la conductanță a apei.

4. La titrarea a 100ml acid acetic cu o soluție de NaOH 1,0N, următoarele citiri de conductanță relativă au fost observate pentru citirile corespunzătoare pe biuretă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

0,00ml=0,22	1,60ml=1,47
0,10ml=0,19	1,80ml=1,73
0,20ml=0,23	2,00ml=2,21
0,40ml=0,39	2,00ml=2,71
0,60ml=0,56	2,40ml=3,21
0,80ml=0,74	2,60ml=3,70
1,00ml=0,92	3,00ml=4,70
1,20ml=1,10	3,40ml=5,69
1,40ml=1,28	

Care este concentraţia acidului?

5. Într-un experiment realizat pentru determinarea solubilităţii clorurii de argint, conductanţa specifică a apei demineralizată utilizate a fost $0,81.10^{-6}$ mho/cm la 25^0C. Cînd clorura de argint solidă a fost echilibrată într-o asemenea apă la 25^0C, conductanţa specifică a fost $2,62.10^{-6}$mho/cm. Să se determine produsul de solubilitate, presupunînd că conductanţa clorurii de argint este 138,3mho/cm.

6. O celulă conductometrică are o rezistenţă de 4590 Ω la 25^0C cînd conţine o soluţie dintr-o sare A cu conductanţa specifică $4,56.10^{-4}$ $\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Cînd soluţia unei sări cu concentraţia 0,001M este plasată în celulă la 25^0C să se efectueze o măsurare, rezistenţa are valoarea de 23,23Ω.. Este utilizată apă cu conductibilitatea de $2,5.10^{-6}\Omega.^{-1}cm^{-1}$.

Care este conductibilitatea specifică a celei de-a doua sări?

7. Să se reprezinte grafic curbele conductometrice de titrare, ignorînd ionizarea electroliţilor slabi şi solubilitatea precipitatelor, pentru următoarele sisteme: (a) clorură de calciu titrată cu azotat de argint; (b) acetat de sodiu titrat cu acid clorhidric; (c) amoniac titrat cu acid clorhidric şi (d) acid acetic titrat cu amoniac. Se presupune că în fiecare caz concentraţia titrantului este de 1 $mol.L^{-1}$ iar concentraţia soluţiei este 0,01 $mol.L^{-1}$. Să se calculeze conductivitatea specifică cînd sînt adăugate cantităţi echivalente de: 0; 0,3; 0,7; 1,2 şi 1,5 ori din cantitatea echivalentă de titrant.

VERIFICAT 2017

BIBLIOGRAFIE

/1/Howard A. Stobel, William R.Heineman, Chemical Instrumentation: A Systematic Apparoach, Thrid Edition John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbone, Toronto, Singapore, 1989

/2/Gary D.Christian, James E.O'Reilly, Instrumental Analysis, Second Edition, Allyn & Bacon, Inc, Boston, London, Sydney, Toronto, 1986

/3/Donald T.Sawyer, William R.Heineman, Janice M.Beebe, Chemistiy Experiments for Instrumental Methods, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

/4/Ladislau Kekedy, Analiză fizico-chimică, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969

/5/I.G.Murgulescu, O.M.Radovici, Electrochimia, Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1986.

VIZAT 2007

Bun de tipar 04.06.1993. Apărut Iunie 1993
Tiraj 582 ex. Coli tipar (fasc.) 21

Tipar executat sub comanda nr. 29/1993
Tipografia Universităţii Bucureşti

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA RESTITUIRII		
06. MAR. 2003		
06. MAR. 2003		
17 MAR. 2003		
06 JUN. 2003		
16 FEB. 2009		
16. FEB. 20		
31 IAN. 2018		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lei 850

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro